



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

---

---

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES  
INGENIERÍA EN CIENCIA DE MATERIALES**

**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS  
MONOMETÁLICAS Y BIMETÁLICAS  
ESTABILIZADAS POR UN POLÍMERO IÓNICO”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO EN CIENCIA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**ARTURO ALAN AGUILERA ALARCÓN**

**ASESORES:**

**Dr. Jesús García Serrano  
Dra. Ana María Herrera González**

El presente trabajo se llevó a cabo en el laboratorio de nanoestructuras del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del **Dr. Jesús García Serrano** y la **Dra. María Herrera González**; con el apoyo financiero del proyecto PROMEP 2009-2010 *“Síntesis y caracterización de nuevos polímeros de intercambio iónico para aplicaciones en membranas de celda de combustible”*.

**AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por el apoyo para la realización de mi estudios de licenciatura

A mis asesores de tesis Dr. Jesús García Serrano y Dra. Ana María Herrera González

Al **PROMEP** por la beca de tesis de licenciatura

A los sinodales de Tesis:

cDr. Alberto Arenas Flores

Dr. Jaime Guerrero Paz

Dr. Juan Coreño Alonso

Dra. María Isabel Reyes Valderrama

Dra. Marissa Vargas Ramírez

**PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS**

Parte del presente trabajo de tesis fue o será presentado en los congresos:

1. “Síntesis de nanopartículas de Au, Ag y Au/Ag por reducción con polímeros iónicos”.  
**A. Aguilera-Alarcón**, J. García Serrano, Ana M. Herrera, O. Coreño, F. Escamilla. **II Congreso Nacional de Ciencia E Ingeniería en Materiales (II CNCIM-2011)**. 14-18 de Febrero de 2011, Toluca, México.
2. “Green synthesis of Au, Ag and Au-Ag alloy nanoparticles at room temperature using aqueous solutions of ionic polymers”. J. García-Serrano, Ana M. Herrera-González, **A. Aguilera-Alarcón**, F. Escamilla-Dorantes. A presentarse en el **XX Internacional Materials Research Congress (IMRC2011)**, a celebrarse en Cancún, México del 14-19 de Agosto de 2011.

**RESUMEN**

Las nanopartículas metálicas son de gran interés en la investigación científica y en aplicaciones industriales debido a que poseen una gran relación superficie-volumen, es decir, poseen una área superficial mucho más grande por unidad de volumen o peso en comparación al metal en bulto. Por otro lado, las nanopartículas bimetálicas son de mayor interés científico y tecnológico que las monometálicas, gracias a la mejora de las propiedades eléctricas, magnéticas, catalíticas y ópticas resultantes de la combinación de dos metales distintos.

En el presente trabajo, se reporta el estudio del polímero poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico) en la síntesis “verde” de nanopartículas monometálicas de oro (Au), plata (Ag) y cobre (Cu); y bimetálicas de oro-plata (Au-Ag), oro-cobre (Au-Cu) y plata-cobre (Ag-Cu) mediante el método de reducción y co-reducción de las correspondientes sales metálicas en soluciones acuosas. Los resultados demuestran que el polímero es capaz de reducir a los iones metálicos y estabilizar a las nanopartículas metálicas. Mediante espectroscopía UV-Visible y microscopía electrónica de transmisión se comprobó la formación de nanopartículas bimetálicas de Au-Ag, Au-Cu y Ag-Cu con estructura de tipo aleación homogénea, además que las partículas de Au, Au-Ag y Au-Cu adquieren formas piramidales debido a la interacción con el polímero y al alto contenido de oro. El método de síntesis desarrollado puede ser considerado un método verde que puede ser útil para la obtención de otras nanoestructuras mono y multimetálicas.

**ÍNDICE**

AGRADECIMIENTOS.....	ii
PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS.....	iii
RESUMEN .....	iv
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVO GENERAL .....	3
OBJETIVOS PARTICULARES .....	3
JUSTIFICACIÓN.....	4
CAPÍTULO I.....	5
ANTECEDENTES .....	5
I.1 Historia de las nanopartículas y cúmulos bimetalicos .....	5
I.2 Coloides .....	6
I.3 Aglomeración y floculación de nanopartículas.....	7
I.3.1 Tipos de estabilización de nanopartículas.....	9
I.4 Banda de resonancia de plasmón superficial .....	9
I.5 Nanopartículas bimetalicas: estructuras y síntesis .....	11
I.5.1 Co-reducción.....	12
I.5.2 Recocido de nanopartículas núcleo-coraza de Au-Ag.....	13
I.5.3 Maduración digestiva.....	13
I.5.4 Reacción de reemplazo .....	13
I.5.5 Método escalonado .....	14
I.6 Referencias.....	15
CAPÍTULO II.....	19
MARCO TEÓRICO .....	19
II.1 Polielectrolitos .....	19
II.2 Técnicas de caracterización .....	21
II.2.1 Espectroscopía de infrarrojo.....	21
II.2.2 Espectroscopía Raman.....	24
II.2.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear .....	25
II.2.4 Espectroscopía de ultravioleta y visible .....	27
II.2.5 Microscopía electrónica de transmisión .....	28
II.3 Referencias .....	29

CAPÍTULO III .....	30
DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	30
III.1. Reactivos y disolventes .....	30
III.1.1 Purificación de reactivos y disolventes .....	30
III.2 Equipos .....	31
III.3 Síntesis del monómero ácido <i>p</i> -acriloilaminofenilarsénico .....	33
III.4 Síntesis del polímero poli(ácido <i>p</i> -acriloilaminofenilarsénico).....	35
III.5 Síntesis de nanopartículas .....	36
III.5.1 Síntesis de nanopartículas de Au, Ag y Cu .....	36
III.5.2 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Au-Ag, Au-Cu y Ag-Cu. ....	36
III.6 Referencias .....	37
CAPÍTULO IV .....	38
DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	38
IV.1 Formación del monómero ácido <i>p</i> -acriloilaminofenilarsénico .....	38
IV.2 Obtención del polímero poli(ácido <i>p</i> -acriloilaminofenilarsénico) .....	42
IV.3 Nanopartículas monometálicas .....	44
Formación de nanopartículas de Au.....	44
Formación de nanopartículas de Ag.....	47
Formación de nanopartículas de Cu .....	49
IV.4 Nanopartículas bimetálicas .....	52
Formación de nanopartículas de Au-Ag .....	52
Formación de nanopartículas de Au-Cu.....	56
Formación de nanopartículas de Ag-Cu.....	58
IV.5 Referencias .....	62
CONCLUSIONES.....	63
TRABAJOS FUTUROS.....	64

## INTRODUCCIÓN

Los materiales en la nanoescala pueden ser definidos como aquellos cuya longitud característica se encuentra dentro del rango nanométrico, es decir, en el rango de entre uno y varios cientos de nanómetros. Dentro de esta escala de longitud, las propiedades del material son muy diferentes tanto a las de átomos o moléculas individuales, como a las de los materiales en bulto, así su estudio ha sido reconocido recientemente como un nuevo ámbito de la ciencia, que generalmente se denomina nanociencia<sup>1</sup>. Un material a nanoescala es un sólido en el que al menos una de sus dimensiones tiene tamaño de nanómetros, si tienen tamaño nanométrico en tres dimensiones se conocen como nanopartículas, en dos dimensiones (nanopelículas o películas ultra delgadas), y en una dimensión (nanotubos, nanoalambres, etc.)<sup>2</sup>.

Las nanopartículas metálicas han sido de gran interés en la investigación científica y en aplicaciones industriales debido a que poseen una gran relación superficie-volumen, es decir, poseen una área superficial mucho más grande por unidad de volumen o peso en comparación al metal en bulto.

Desde el punto de vista científico y tecnológico, las nanopartículas compuestas de dos diferentes elementos metálicos, son de mayor interés que las monometálicas, gracias a la modificación de las propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas observadas, debido no sólo al tamaño y forma de las mismas, sino también como resultado de la combinación de diferentes metales<sup>3</sup>, ya sea como aleación o como una estructura núcleo-coraza. Las nanopartículas bimetalicas son particularmente importantes en el campo de la catálisis, ya que frecuentemente presentan mejores propiedades catalíticas que las partículas monometálicas<sup>4,5</sup>.

Las nanopartículas exhiben la propiedad de agregarse dificultando así ciertas aplicaciones, por lo tanto, la estabilización de las nanopartículas contra la agregación es un prerrequisito en la ciencia y tecnología de nanopartículas<sup>1</sup>. Los ligandos o polímeros, especialmente los polímeros solubles, ya sean naturales o sintéticos, con cierta afinidad hacia los metales a menudo se utilizan como estabilizadores de nanopartículas metálicas<sup>7-9</sup>. Estas sustancias controlan tanto la velocidad de reducción de los iones de metal como el proceso de



agregación de átomos de metal. Las nanopartículas metálicas protegidas por polímero presentan características como:

- i) Las dispersiones coloidales pueden formar soluciones homogéneas.
- ii) El polímero protector puede interactuar atractivamente o repulsivamente con substratos, lo que resulta en una alta selectividad y/o mayor actividad.
- iii) Las dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas transmiten mejor la luz que los polvos, por lo que han sido utilizadas frecuentemente en catálisis en investigaciones fotoquímicas<sup>6</sup>.

En el presente proyecto de tesis, se reporta la síntesis y caracterización de nanopartículas monometálicas (Au, Ag y Cu) y bimetálicas (Au-Ag, Au-Cu y Ag-Cu) estabilizadas en soluciones acuosas por el polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico).

### OBJETIVO GENERAL

Síntetizar y caracterizar nanopartículas monometálicas (Au, Ag y Cu) y bimetálicas (Au-Ag, Au-Cu y Ag-Cu) en soluciones coloidales acuosas estabilizadas por el polímero poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico) a temperatura ambiente y sin el uso de algún agente reductor externo.

### OBJETIVOS PARTICULARES

1. Síntetizar y caracterizar el polímero poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico).
2. Sintetizar nanopartículas monometálicas de Au, Ag y Cu usando el polímero poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico).
3. Sintetizar nanopartículas bimetálicas de Ag-Au, Au-Cu y Ag-Cu usando el polímero poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico).
4. Caracterizar las nanopartículas monometálicas y bimetálicas mediante las técnicas de espectroscopía de ultravioleta visible y microscopía electrónica de transmisión.

## JUSTIFICACIÓN

El estudio de la reducción y estabilización de las suspensiones coloidales de nanopartículas bimetálicas comenzó hace pocos años. Las suspensiones coloidales de nanopartículas metálicas pueden ser preparadas empleando métodos de química húmeda. Entre la variedad de partículas metálicas de tamaño nanométrico, los metales Au, Ag y Cu son probablemente los más estudiados debido a que presentan una característica banda de absorción en la región visible. Los metales Ag y Au son muy útiles para la síntesis de sistemas bimetálicos debido a su estabilidad. Mientras que el Cu es menos usado debido a su alta inestabilidad ante la oxidación.

Por ello es importante la síntesis de nanopartículas monometálicas (Au, Ag y Cu) y bimetálicas (Au-Ag, Au-Cu y Ag-Cu) en soluciones acuosas estabilizadas por nuevos polímeros iónicos, mediante métodos químicos simples y sin la adición de agentes reductores externos, es decir, sintetizar nanopartículas metálicas mediante métodos de química verde, lo que implica no utilizar agentes reductores tóxicos, ni disolventes contaminantes o agresivos al medio ambiente. En el presente trabajo se pretende utilizar el método de co-reducción de iones metálicos por vía húmeda debido a que es un método económico y versátil para la fabricación de nanopartículas metálicas, usando el polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico), como agente reductor de los iones metálicos y estabilizador de las nanopartículas metálicas.

## CAPÍTULO I

### ANTECEDENTES

#### I.1 Historia de las nanopartículas y cúmulos bimetálicos

En 1857 Michael Faraday fue el primero que explicó científicamente el método de preparación de nanopartículas metálicas en medio acuoso<sup>10</sup>. En las soluciones coloidales de nanopartículas de Au de Faraday, los iones de citrato, que son los reductores de iones Au<sup>III</sup> a átomos de Au<sup>0</sup>, son adsorbidos en la superficie de las nanopartículas de Au y las estabiliza por una fuerza de repulsión electrostática. Así, los iones de citrato reducen a los iones Au<sup>III</sup>, controlan la agregación de los átomos de Au a nanopartículas metálicas, y estabilizan las nanopartículas obtenidas<sup>11</sup>.

Nord y Turkevich llevaron a cabo estudios extensivos e introdujeron a las nanopartículas metálicas como catalizadores efectivos. En 1941 Nord y colaboradores trabajaron en una idea de Faraday, quien descubrió que la adición de gelatina a sus soluciones de nanopartículas de Au las protegía de la acción de las sales, ampliaron esta idea y utilizaron polímeros sintéticos, como el poli(alcohol vinílico) como coloide protector de nanopartículas de Pd o Pt y las aplicaron en catálisis<sup>12</sup>.

La mayoría del trabajo que se ha realizado en sistemas nanométricos viene del estudio de los cúmulos de metales de transición en 1960. Estos cúmulos con un total de 10 a 100 átomos fueron inicialmente estudiados como catalizadores homogéneos, pero pronto fueron soportados en superficies o microporos para ser usados como catalizadores heterogéneos a altas temperaturas. A finales de los 60's y principios de los 70's Sinfelt y colaboradores en Exxon fueron pioneros de muchos estudios de caracterización de cúmulos metálicos en soportes inorgánicos altamente dispersos de Pt-Ir, Pt-Re y Ru-Cu<sup>13</sup>.

Los estudios de cúmulos bimetálicos continuaron en los 80's y 90's con un énfasis en la caracterización estructural por espectroscopía de absorción de rayos X de estructura fina (EXAFS)<sup>14-16</sup>. En este periodo también comenzó el estudio del comportamiento catalítico de las nanopartículas bimetálicas de metales del grupo del platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) desde un

punto de vista sinérgico donde la combinación de dos metales juntos mejoran la actividad catalítica o selectividad relativa en comparación a los componentes monometálicos<sup>17-19</sup>. También durante este tiempo las bases iniciales de la ciencia de superficies catalíticas fueron establecidas por Ertl<sup>20</sup>, Somorjai<sup>21</sup>, Goodman<sup>22</sup> y otros. Además su trabajo fue enfocado en entender cómo la actividad catalítica y la selectividad están correlacionadas con las diferencias superficiales del átomo tanto en su geometría como con la diferencia de reactividad de los bordes y la superficie plana. Las investigaciones muestran que no solo la movilidad de las moléculas y átomos que reaccionan en la superficie es importante, sino también la difusión de los átomos de la superficie metálica juega un papel relevante para determinar la actividad y/o selectividad de un catalizador. Posteriormente, la investigación científica de superficie se trasladó a superficies más complejas de aleaciones bimetálicas y a las de capas superpuestas (núcleo-coraza) con el objetivo de comprender cómo dos metales funcionan conjuntamente para dar mayor actividad catalítica o selectividad que los componentes monometálicos. El desarrollo de métodos de síntesis para la fabricación de nanopartículas bimetálicas de arquitecturas análogas (aleación y el núcleo-coraza) se encontraba en sus inicios, mientras que la comprensión de la actividad en las superficies bimetálicas de los catalizadores estaba muy avanzada. En la última década, se ha visto que estas dos áreas comienzan a converger, lo que conduce a una mayor comprensión de los complejos e industrialmente relevantes catalizadores que tienen dimensiones nanométricas.

Desde mediados de los 90's los grupos de Toshima<sup>19</sup>, Bradley<sup>23</sup>, Crooks<sup>24</sup>, El-Sayed<sup>25</sup>, Schaak<sup>26</sup>, Cheon<sup>27</sup>, Somorjai<sup>28</sup> y otros desarrollaron y caracterizaron pequeñas aleaciones coloidales y nanopartículas bimetálicas con estructura núcleo-coraza preparadas por el método de reducción de sales metálicas.

## **I.2 Coloides**

Un sistema coloidal se puede definir como: “sistema heterogéneo de dos fases en el cual una de las fases está dispersa en estado fino (1nm-1µm) en otro medio llamado medio de dispersión o continuo”<sup>29</sup>. A veces (especialmente en aplicaciones de ciencia coloidal) el límite superior de tamaño se extiende a valores mucho más grandes (por ejemplo varios cientos de

micrómetros). Una dispersión de estas partículas es llamada dispersión coloidal. El hecho de que el tamaño de las partículas sea muy pequeño, hace a una dispersión coloidal muy diferente de una solución verdadera. Thomas Graham observó que una solución verdadera pasaba a través de pergaminos o papeles de celulosa, pero una dispersión coloidal no, solo el medio continuo de la dispersión se filtraba. Sin embargo, en un sistema coloidal, las partículas de la fase dispersa pueden ser vistas fácilmente en un ultramicroscopio óptico o en un microscopio electrónico.

*Tabla I.1 Tipos de coloides*

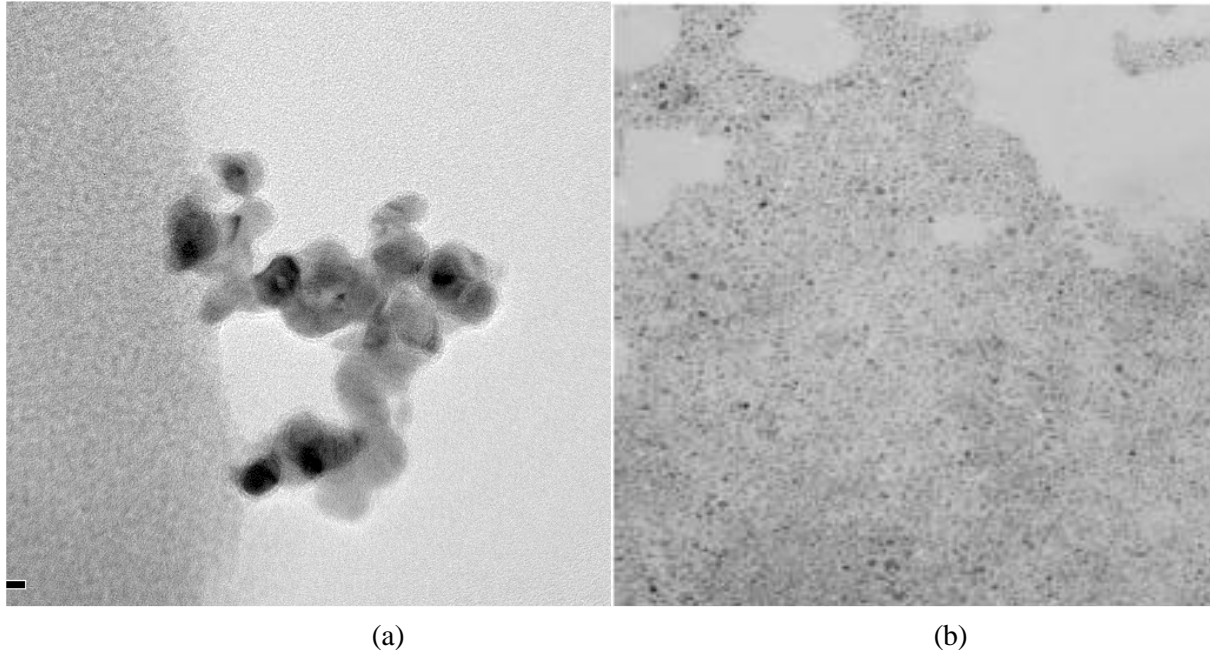
<b>Fase dispersa</b>	<b>Fase continua</b>	<b>Nombre</b>	<b>Ejemplos</b>
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Niebla, nube, líquido atomizado (spray para el cabello)
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Humo, polvo
Gas	Líquido	Espuma	Espuma en solución surfactante
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, mayonesa
Sólido	Líquido	Sol, pasta, suspensión coloidal	Soles de oro, pasta de dientes, pigmentos, tinta, pintura
Gas	Sólido	Espuma sólida	Espuma aislante, poliestireno expandido
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Perlas, pavimento de carretera, helado
Sólido	Sólido	Suspensión sólida.	Carbono en el acero, rubí (oro).

### **I.3 Aglomeración y floculación de nanopartículas**

La aglomeración es una fusión irreversible de nanopartículas individuales cuando están en contacto entre ellas, que conduce a la formación de agregados. Este fenómeno debe evitarse ya que la mayoría de propiedades deseables de las nanopartículas desaparecen después de que se convierten en un aglomerado. Por lo cual, un reto importante en cualquier técnica de fabricación de nanopartículas es evitar la aglomeración. Una forma de impedir la aglomeración es proporcionando una barrera estérica mediante la introducción de una molécula que cubra la

superficie de las nanopartículas antes de que comience a aglomerarse. Las nanopartículas que se encuentran bien cubiertas ya no están en riesgo de sufrir aglomeración.

Otro fenómeno típico durante la síntesis de nanopartículas es la floculación. Las nanopartículas con una capa de agente estabilizador pueden estar bastante cerca entre sí y formar cúmulos, llamados "flóculos". En este caso, las nanopartículas individuales quedan aisladas unas de otras por el agente estabilizador, pero son lo suficientemente cercanos como para ser considerada como un grupo. Los "flóculos" pueden ser re-dispersados, mientras que las nanopartículas aglomeradas permanentemente se fusionan y ya no se pueden separar. La floculación puede aplicarse a las nanopartículas de sedimentos en suspensiones coloidales. En la Figura I.1 (a) se muestran aglomerados de nanopartículas de cobre sintetizadas por el método de microemulsión que fue reportada por Leff y colaboradores (1996) donde utilizaron dodecanotiol como un surfactante, y en la Figura I.1 (b) se muestra una imagen de nanopartículas de cobre floculadas sintetizadas por el mismo método en presencia de oleilamina como surfactante<sup>30</sup>.



**Figura I.1** (a) Nanopartículas de cobre aglomeradas usando dodecanotiol como surfactante. (b) Nanopartículas de cobre floculadas en presencia de oleilamina<sup>30</sup>.

### **I.3.1 Tipos de estabilización de nanopartículas**

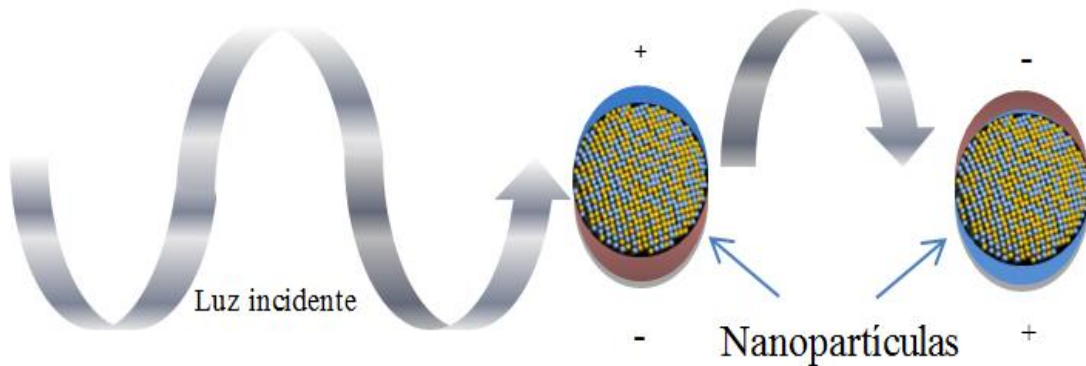
Generalmente se utilizan dos tipos de estabilización para prevenir la aglomeración de las nanopartículas, una es la estabilización electrostática, y la otra es la estabilización estérica por adsorción de moléculas o también llamada hidrancia ésterica<sup>31</sup>.

La estabilización electrostática, involucra la creación de una doble capa surgiendo de los iones absorbidos en la superficie y los asociados alrededor de la partícula. De esta manera, si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es suficientemente alto, la repulsión coulombica entre las partículas puede prevenir su aglomeración. La estabilización estérica se puede alcanzar por la adsorción de moléculas largas tales como polímeros en la superficie de la partícula. En realidad las dimensiones de las espirales de los polímeros, son usualmente más grandes que el alcance sobre el cual las fuerzas de atracción entre las partículas coloidales<sup>32</sup>.

### **I.4 Banda de resonancia de plasmón superficial**

Los métodos para generar el vidrio de color mediante la adición de oro para obtener colores vinos, rojos, o púrpuras han sido conocidos desde hace mucho tiempo<sup>33</sup>. Faraday atribuyó estos colores al oro coloidal muy finamente dividido, o las nanopartículas de oro como se conocen hoy en día. Cuando el tamaño o la forma de las nanopartículas cambian, también cambia el color observado. Las esferas de oro tienen un característico color rojo, mientras que las esferas de plata son de color amarillo. Los estudios más recientes han demostrado que el color es debido a la oscilación colectiva de los electrones en la banda de conducción, conocida como la oscilación de plasmón superficial. La frecuencia de oscilación es por lo general en la región visible para el oro y la plata, dando lugar a una absorción de resonancia de plasmón superficial fuerte.





**Figura I.2** Ilustración esquemática de la oscilación colectiva de los electrones libres bajo el efecto de una onda electromagnética.

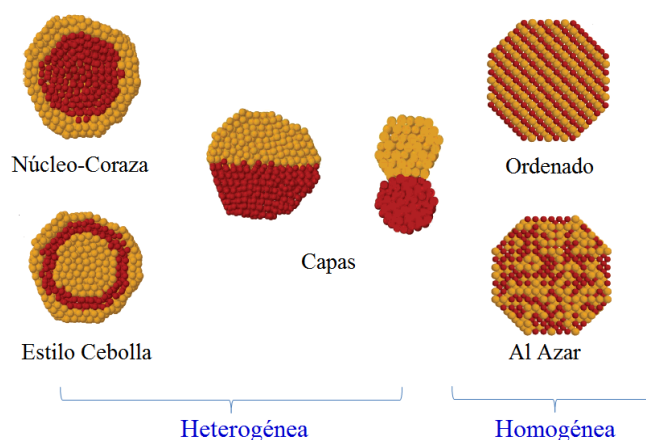
Los electrones libres en el metal (electrones en orbitales d en plata y oro) son libres de viajar a través del material. El espacio libre medio en el oro y la plata es  $\sim 50$  nm, consecuentemente en partículas menores a esta distancia, no se espera dispersión en material en bulto. Por lo tanto, se espera que todas las interacciones sean con la superficie. Cuando la longitud de onda de la luz es mucho mayor que el tamaño de las nanopartículas se pueden establecer las condiciones de resonancia representadas en la Figura I.2. La luz en resonancia con la oscilación de superficie de plasmón hace que los electrones libres en el metal oscilen.

Cuando el frente de onda de la luz pasa, la densidad de electrones en la partícula está polarizada a una superficie y oscila en resonancia con la frecuencia de la luz, provocando una oscilación permanente. La condición de resonancia está determinada por la espectroscopía de absorción y dispersión, y depende de la forma, tamaño y constantes dieléctricas tanto del metal como del material a su alrededor. Esto se conoce como banda de resonancia de plasmón superficial, ya que se encuentra en la superficie. Conforme la forma o el tamaño de las nanopartículas cambian, la geometría de la superficie cambia, lo que produce una variación en la densidad del campo eléctrico en la superficie. Esto provoca un cambio en la frecuencia de oscilación de los electrones, generando cambios en las propiedades ópticas, incluida la absorción y dispersión.

Un cambio de la constante dieléctrica del material circundante tendrá un efecto sobre la frecuencia de oscilación debido a la capacidad variable de la superficie para dar cabida a la densidad de carga de electrones de las nanopartículas. Un cambio del disolvente cambiará la constante dieléctrica, pero el material estabilizante de las nanopartículas es más importante para determinar el cambio de la resonancia de plasmón debido al efecto local en la superficie de las nanopartículas. Las moléculas químicamente enlazadas pueden ser detectadas observando el cambio que se producirá en la densidad de electrones en la superficie, lo que resulta en un cambio en la absorción de plasmón superficial máxima. Esta es la base para el uso de nanopartículas de metal noble como sensores sensibles<sup>34</sup>.

### I.5 Nanopartículas bimetálicas: estructuras y síntesis

Las diferentes distribuciones de los dos metales en una partícula generan diferentes estructuras, como las que se muestran en la Figura I.3. La estructura de nanopartículas bimetálicas pueden ser una aleación homogénea o una aleación heterogénea. La estructura de las nanopartículas bimetálicas depende principalmente de las condiciones de preparación y de la miscibilidad de los componentes. Por ejemplo, se ha reportado que nanopartículas Au-Pd y Au-Pt exhiben estructura núcleo-coraza, mientras que Au-Ag pueden ser núcleo-coraza o aleación homogénea dependiendo de las condiciones de preparación<sup>35</sup>.



**Figura I.3** Tipos de estructuras de nanopartículas bimetálicas.

Las nanopartículas aleadas homogéneas han recibido una atención especial debido a la posibilidad de mejorar las propiedades ópticas y electrónicas (y por lo tanto catalíticas) simplemente variando la composición de la aleación. Los métodos de síntesis para obtener nanopartículas bimetálicas aleadas homogéneas se describen a continuación.

### **I.5.1 Co-reducción**

La co-reducción de los precursores de Au y Ag es el método más simple para preparar nanopartículas aleadas de Au-Ag<sup>36-41</sup>.

La influencia de las condiciones de síntesis en la velocidad de reducción de los precursores, la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas es más compleja que en el caso de las nanopartículas monometálicas, ya que los precursores de los dos metales están involucrados en la reacción de reducción. El tamaño, la distribución de tamaño y la estructura cristalina de la aleación resultante son difíciles de controlar por este método. En consecuencia la distribución de tamaño de la aleación de las nanopartículas de Au-Ag es bastante amplia y es difícil encontrar algún reporte sobre el control de la estructura cristalina de nanopartículas aleadas.

Por otra parte, la composición de las nanopartículas está comúnmente relacionada con los cambios en el tamaño de las partículas y su distribución. Esto hace que sea muy difícil asignar las propiedades de las nanopartículas aleadas con el tamaño y la composición. Otro problema con la co-reducción de los precursores de Au y Ag es el contenido de halógenos. Esto no solo añade problemas adicionales en el control de la composición sino también la posible contaminación de las nanopartículas aleadas. En consecuencia la preparación de nanopartículas aleadas de Au-Ag por el método de co-reducción es llevada a cabo a muy bajas concentraciones de los precursores para evitar la precipitación del subproducto haluro de plata<sup>42</sup>.

### **I.5.2 Recocido de nanopartículas núcleo-coraza de Au-Ag**

Se han podido sintetizar nanopartículas aleadas homogéneas de Au-Ag por el recocido de nanopartículas heterogéneas de Ag-Au con estructura núcleo-coraza. Este método tiene ventajas en el aumento de la velocidad de inter-difusión de átomos de Au y Ag en las nanopartículas núcleo-coraza en temperaturas más altas. La composición de las nanopartículas de aleación se puede variar con el grosor de la coraza. Dado que este método no forma haluro de plata, le proporciona un mejor control de la composición de las nanopartículas ya que no hay pérdida potencial de plata.

### **I.5.3 Maduración digestiva**

La maduración digestiva es un método utilizado para la síntesis de nanopartículas aleadas de Au-Ag<sup>43</sup>. En este método, las nanopartículas aleadas de oro y plata son sintetizadas por reflujo de una mezcla de nanopartículas monometálicas Au y Ag polidispersas en 4-terbutiltolueno durante un largo período de tiempo en presencia de un gran exceso de dodecanotiol y una manta de argón. El tamaño de las nanopartículas aleadas de Au-Ag sintetizadas por este método fue de  $5.6 \pm 0.5$  nm<sup>43</sup>. El método es atractivo porque puede producir nanopartículas de Au-Ag aleadas con una distribución de tamaño muy estrecha. Además, este método puede generar nanopartículas aleadas de Au-Ag en altas concentraciones sin la preocupación de la precipitación de AgCl. Una de las limitaciones relacionadas con este método es obtener nanopartículas de aleación con tamaños personalizados en la práctica debido a la limitada disponibilidad de agentes digestivos.

### **I.5.4 Reacción de reemplazo**

Cuando los precursores de nanopartículas de Ag y Au se mezclan en una solución, se produce una reacción de sustitución entre ellos debido a que el potencial de reducción del Au (III) es mayor que el de Ag (I). Por lo tanto las nanopartículas de Ag se oxidan, mientras que

los precursores de Au se reducen y forman nanopartículas homogéneas aleadas de Au-Ag, bajo condiciones apropiadas<sup>44</sup>.

La formación de una nanopartícula de aleación homogénea se basa en la rápida inter-difusión entre los átomos de Au y Ag que es facilitada por la reducción de dimensión de la nanopartícula, temperaturas elevadas, y el gran número de defectos vacancia generados por la reacción de sustitución. En este método, el tamaño de las nanopartículas aleadas puede ser controlado por el tamaño de las nanopartículas de Ag de partida. La composición de la aleación se puede controlar variando la relación entre las nanopartículas de Ag y el precursor de Au. Este método permite cambiar de forma independiente el tamaño y la composición de las nanopartículas aleadas. Sin embargo, este método sólo puede ser utilizado para producir aleaciones de Au-Ag nanopartículas de menos de 10 nm. Nanopartículas de Ag de partida más grandes tienden a formar huecos o nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza.

### **I.5.5 Método escalonado**

Este método combina la eficacia de la reacción de sustitución para formar nanopartículas homogéneas aleadas con el método paso a paso para un control más versátil de la composición, tamaño y estructura cristalina de las nanopartículas aleadas<sup>45</sup>.

El procedimiento consiste en cuatro pasos. En el primer paso, las nanopartículas de Ag con una estructura cristalina controlada se sintetizan a partir de la reducción química de los iones de Ag. La estructura cristalina de las nanopartículas de Ag puede ser controlada por la química de reducción y las condiciones de síntesis. La distribución del tamaño de las nanopartículas de Ag es entonces reducida por el método de maduración digestiva mientras se mantiene intacta la estructura cristalina de las nanopartículas.

Se aplica después el crecimiento de semillas para variar el tamaño de las nanopartículas monodispersas Ag a la gama de valores deseada. En el último paso, las nanopartículas aleadas de Au-Ag se obtienen por la reacción de sustitución entre las nanopartículas de Ag monodispersas y un precursor de oro. La estructura cristalina y el tamaño de las nanopartículas aleadas de Au-Ag se determinan por el tamaño y la estructura cristalina de las nanopartículas de Ag de partida. La composición de las nanopartículas de aleación, por el contrario, depende de

la relación de nanopartículas de Ag con el precursor de oro. Cada paso del procedimiento está diseñado para controlar un solo atributo de partículas.

## I.6 Referencias

- [1] Luis M., Liz-Marzán, Prashant V. Kamat, *Nanoscale Materials*, Ed.; Kluwer Academic Publishers: New York, 2004.
- [2] Bahadory, M. *Synthesis of Noble Metal Nanoparticles*. Tesis doctoral, Universidad de Drexel, 2008.
- [3] Sinfelt J. H., Supported “bimetallic cluster” catalysts. *J. Catal.* **1973**, 29, 308-315.
- [4] Sinfelt J. H., Structure of Bimetallic Clusters. *Acc.Chem. Res.*, **1987**, 20, 134-139.
- [5] Toshima, N., Polymer-protected bimetallic clusters. preparation and application to catalysis, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1990**, A27(9-11):1225-123.
- [6] Toshima, N. Metal Nanoparticles for Catalysis. En *Nanoscale Materials*; Luis M., Liz-Marzán, Prashant V. Kamat; Kluwer Academic Publishers: New York, 2004.
- [7] Hirai, H.; Toshima, N. Polymer-attached catalysts, en *Tailored Metal Catalysts*; Iwasawa, Y., Ed.; D. Reidel, Dordrecht, 1986, pp. 87-140
- [8] Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N.; Adachi, K. Colloidal rhodium in polyvinyl alcohol as hydrogenation catalyst of olefins *Chem. Lett.* **1976**, 5, 905-910.
- [9] Hirai, H.; Nakao, Y.; Toshima, N. Preparation of Colloidal Transition Metals in Polymers by Reduction with Alcohols or Ethers *J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Applied Chem.*, **1979**, 13, 727 – 750.
- [10] Faraday, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1857**, 147, 145-181.
- [11] Toshima, N.; Yonezawa, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications, *New Journal of Chemistry*, **1998**, 22, 1179-1201.
- [12] Rampino, L. D.; Nord, F. F. Applicability of Palladium Synthetic High Polymer Catalysts *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3268.
- [13] Dylla, A. G. *Synthesis, Characterization and Catalytic Studies of Bimetallic Nanoparticles*. Tesis doctoral, University of Maryland, College Park, 2009.

- 
- [14] Fairbanks, M. C.; Benfield, R. E.; Newport, R. J.; Schmid, G. An exafs study of the cluster molecule  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  *Solid State Commun.* **1990**, 73, 431-436.
- [15] Waychunas, G. A. Mössbauer, EXAFS, and X-ray diffraction study of  $\text{Fe}^{3+}$  clusters in  $\text{MgO}:\text{Fe}$  and magnesiowüstite  $(\text{Mg,Fe})_{1-x}\text{O}$ -evidence for specific cluster geometries *J. Mater. Sci.* **1983**, 18, 195-207.
- [16] Rao, L. F.; Fukuoka, A.; Kosugi, N.; Kuroda, H.; Ichikawa, M. Characterization of NaY-entrapped hexadecacarbonylhexarhodium cluster by FTIR and EXAFS spectroscopies and the catalytic behavior in carbon-13 monoxide isotopic exchange reaction *J Phys Chem-US* **1990**, 94, 5317-5327.
- [17] Fukuoka, A.; Kimura, T.; Kosugi, N.; Kuroda, H.; Minai, Y.; Sakai, Y.; Tominaga, T.; Ichikawa, M. Bimetallic promotion of alcohol production in CO hydrogenation and olefin hydroformylation on RhFe, PtFe, PdFe, and IrFe cluster-derived catalysts *J. Catal.* **1990**, 126, 434-450.
- [18] Ichikawa, M.; Rao, L. F.; Kimura, T.; Fukuoka, A. Heterogenized bimetallic clusters: their structures and bifunctional catalysis *J. Mol. Catal.* **1990**, 62, 15-35.
- [19] Toshima, N.; Yonezawa, T.; Harada, M.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. The Polymer-Protected Pd-Pt Bimetallic Clusters Having Catalytic Activity for Selective Hydrogenation of Diene. Preparation and EXAFS Investigation on the Structure *Chem. Lett.* **1990**, 815-818.
- [20] Bao, X.; Barth, J. V.; Lehmpfuhl, G.; Schuster, R.; Uchida, Y.; Schlogl, R.; Ertl, G. Oxygen-induced restructuring of Ag(111) *Surf. Sci.* **1993**, 284, 14-22.
- [21] Van hove, M. A.; Moritz, W.; Over, H.; Rous, P. J.; Wander, A.; Barbieri, A.; Materer, N.; Starke, U.; Somorjai, G. A. Automated determination of complex surface structures by LEED *Surf Sci.*, **1993**, 19, 191-229.
- [22] Campbell, R. A.; Rodriguez, J. A.; Goodman, D. W. *Phys. Rev. B* **1992**, 46, 7077-7087.
- [23] Bradley, J. S.; Hill, E. W.; Klein, C.; Chaudret, B.; Duteil, A. Synthesis of monodispersed bimetallic palladium-copper nanoscale colloids *Chem. Mater.* **1993**, 5, 254-256.
- [24] Ye, H.; Crooks, R. M. Effect of Elemental Composition of PtPd Bimetallic Nanoparticles Containing an Average of 180 Atoms on the Kinetics of the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3627-3633.
-

- [25] Li, Y.; El-Sayed, M. A. The Effect of Stabilizers on the Catalytic Activity and Stability of Pd Colloidal Nanoparticles in the Suzuki Reactions in Aqueous Solution *J Phys Chem B* **2001**, 105, 8938-8943.
- [26] Sra, A. K.; Schaak, R. E. Synthesis of Atomically Ordered AuCu and AuCu<sub>3</sub> Nanocrystals from Bimetallic Nanoparticle Precursors *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6667-6672. 23
- [27] Park, J. I.; Cheon, J. Synthesis of “Solid Solution” and “Core-Shell” Type Cobalt–Platinum Magnetic Nanoparticles via Transmetalation Reactions *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5743-5746.
- [28] Bratlie, K. M.; Lee, H.; Komvopoulos, K.; Yang, P.; Somorjai, G. A. Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity *Nano Lett.* **2007**, 7, 3097-3101.
- [29] Ghosh, P. *Colloid and interface science*, Ed.; PHI Learning Private Limited: New Delhi, 2009.
- [30] Dadgostar, N. *Investigations on Colloidal Synthesis of Copper Nanoparticles in a Two-phase Liquid-liquid System*, Tesis de maestría, Universidad de Waterloo, Ontario, Canada, 2008.
- [31] Pescador, J. A. *Nanopartículas Bimetálicas de Au-Ag: Síntesis, Caracterización y su Aplicación para el Transporte Térmico*, Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F., 2006.
- [32] Joydeep, D.; Heinrich, H. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2003.
- [33] Daniel, M.C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293–346.
- [34] Eustis, S.; El-Sayed, M. A. Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: Noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 35, 209-217.
- [35] Zhang , Q.; Xie , J.; Yu, Y.; Lee, J. Y. Monodispersity control in the synthesis of monometallic and bimetallic quasi-spherical gold and silver nanoparticles *nanoscale*, **2010**, 2, 1962-1975.



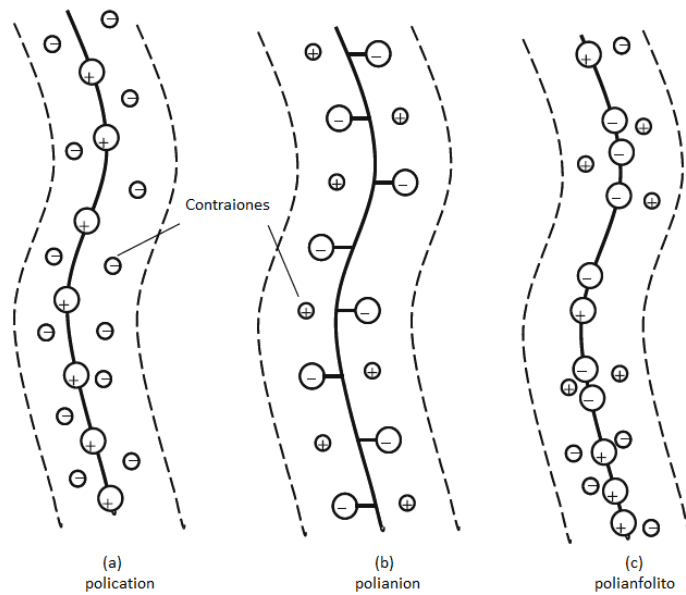
- [36] Wang, C.; Yin, H.; Chan, R.; Peng, S.; Dai, S.; Sun, S. One-Pot Synthesis of Oleylamine Coated AuAg Alloy NPs and Their Catalysis for CO Oxidation *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 433–435.
- [37] Wilson, O. M.; Scott, R. W. J.; Garcia-Martinez, J. C.; Crooks, R. M. Synthesis, Characterization, and Structure-Selective Extraction of 1–3-nm Diameter AuAg Dendrimer-Encapsulated Bimetallic Nanoparticles *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1015–1024.
- [38] M. J. Kim, H. J. Na, K. C. Lee, E. A. Yoo and M. Y. Lee, *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 1789–1792.
- [39] M. P. Mallin and C. J. Murphy, *Nano Lett.*, **2002**, 2, 1235–1237.
- [40] D. H. Chen and C. J. Chen, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1557–1562.
- [41] S. Link, Z. L. Wang and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 3529–3533.
- [42] Mallin, M .P.; Murphy, C. J. Solution-Phase Synthesis of Sub-10 nm Au–Ag Alloy Nanoparticles *Nano Lett.*, **2002**, 2, 1235–1237.
- [43] Smetana, A. B.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Ponce, A. A.; Mwale, B. Low-Temperature Metallic Alloying of Copper and Silver Nanoparticles with Gold Nanoparticles through Digestive Ripening *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 2155–2158.
- [44] Q. B. Zhang, J. Y. Lee, J. Yang, C. Boothroyd and J. X. Zhang, Size and composition tunable Ag-Au alloy nanoparticles by replacement reactions *Nanotechnology*, **2007**, 18, 245605.
- [45] Zhang, Q. B.; Xie, J. ; Liang, J.; Lee, J. Y. Synthesis of Monodisperse AgAu Alloy Nanoparticles with Independently Tunable Morphology, Composition, Size, and Surface Chemistry and Their 3-D Superlattices *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 1387–1398.

## CAPÍTULO II

## MARCO TEÓRICO

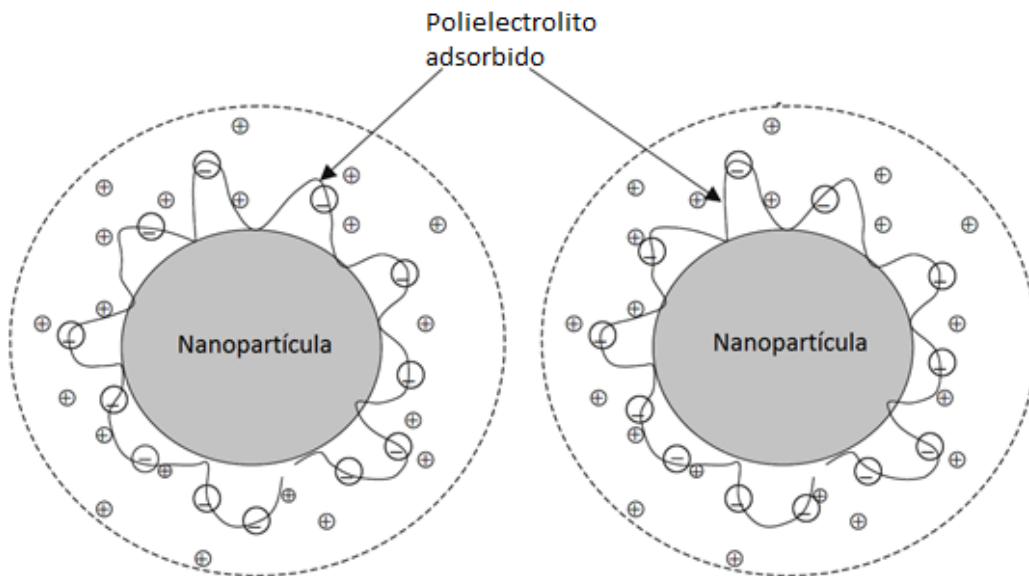
## II.1 Polielectrolitos

Los polielectrolitos son una clase fascinante de macromoléculas que presentan varios fenómenos interesantes debido a su doble carácter de electrolitos altamente cargados y cadenas macromoleculares. Los polielectrolitos se pueden clasificar en: naturales (por ejemplo, ADN), naturales modificados (por ejemplo, derivados de celulosa o quitina), y polímeros sintéticos (por ejemplo, poli (ácido estirensulfónico) o poli (cloruro de dialildimetilamonio). En términos de su carga, pueden ser divididos en polianiónicos, policatiónicos, y polianfolitos como su muestra en la Figura II.1. Dependiendo de la acidez o basicidad de los grupos funcionales y de la densidad de grupos funcionales, los polielectrolitos pueden ser fuertes o débiles, y de densidad de carga alta o baja<sup>1</sup>.



**Figura II.1** Clasificación de los polielectrolitos en policationes (a), polianiones (b) y polianfolitos (c).

En el mundo de las nanopartículas, las fuerzas de interacción entre las partículas de tamaño nanométrico, así como las interacciones con las moléculas circundantes son mucho más importantes que en el mundo macroscópico. Esto se debe a la alta proporción de superficie-volumen de las partículas a nanoescala y su tendencia a agregarse en dimensiones más grandes. Para evitar los fenómenos de agregación o coagulación en los sistemas coloidales, las nanopartículas tienen que ser estabilizadas frente a la coagulación ya sea mediante fuerzas de repulsión electrostática o estérica. Esto significa que las sustancias con superficie activa sin carga (por ejemplo, surfactantes sin carga o polímeros) adsorbidas en la superficie de las partículas pueden estabilizar a las nanopartículas, debido a una estabilización estérica, mientras que las sustancias iónicas adsorbidas lo hacen debido a un efecto de estabilización electrostática. Sin embargo, cuando los polielectrolitos son adsorbidos en la superficie de las nanopartículas pueden generar ambos efectos, y el resultado son nanopartículas electroestéricamente estabilizadas (Figura II.2). Las nanopartículas de menos de 20 nm estabilizadas por polielectrolitos son de especial interés para campos de aplicación completamente nuevos.



**Figura II.2** Nanopartículas electroestéricamente estabilizadas por un polielectrolito.

Recientemente se demostró que ciertos polielectrolitos pueden actuar como agentes reductores y estabilizadores de las nanopartículas de oro. Se han obtenido con éxito partículas de oro protegidas con polietilenimina lineal (PEI) que sirve como agente reductor (por el grupo amino) y agente protector.<sup>2</sup> Sin embargo, el polietilenamina lineal tiene algunas características especiales, por ejemplo, la falta de solubilidad en agua a temperatura ambiente y  $\text{pH} = 7$ . El polímero se vuelve soluble en agua sólo a  $\text{pH} < 7$ , o por calentamiento a temperaturas más altas ( $> 70^\circ \text{C}$ ).

Wang y colaboradores<sup>3</sup> reportaron la formación de nanopartículas de oro en el rango de 5 a 20 nm usando agregados de dímero y trímero de PEI ramificado. Aquí fue el grupo amina secundaria el que induce principalmente la reducción de los precursores debido a su mayor capacidad de reducción que la amina primaria, según especulan los autores. Por otra parte, es el grupo amina primario del PEI ramificado el que se asocia con la superficie de la partícula debido a las interacciones electrostáticas entre los grupos amino cargados positivamente y los aniones  $\text{Cl}^-$  adsorbidos y dan lugar a la posterior formación de partículas desacopladas y agregados acoplados.

## **II.2 Técnicas de caracterización**

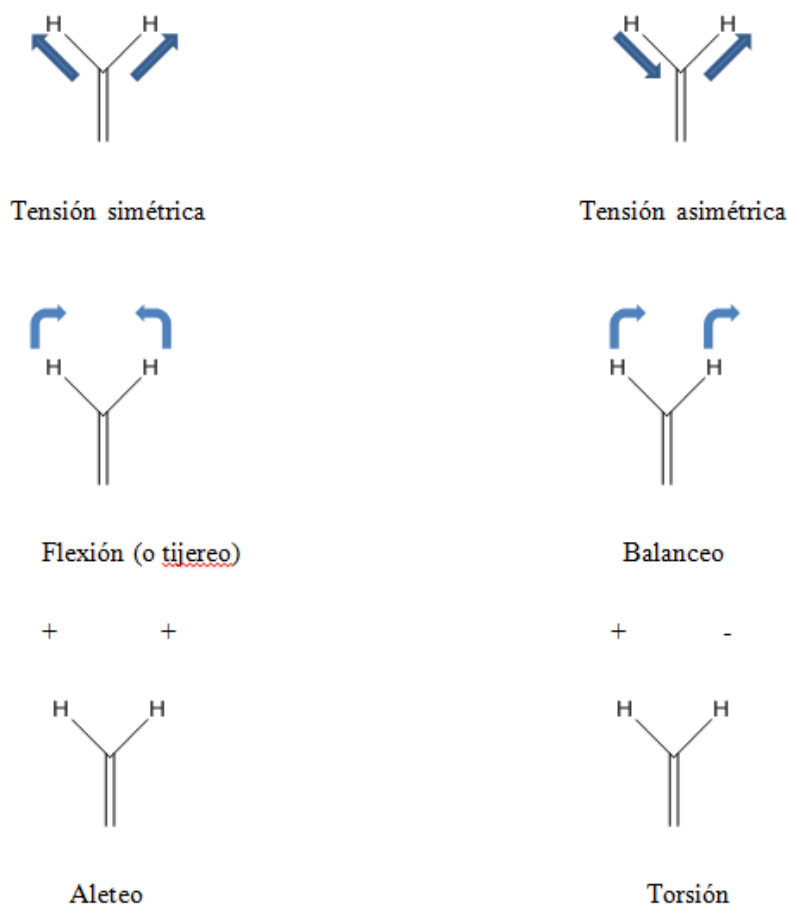
### **II.2.1 Espectroscopía de infrarrojo**

La espectroscopía de infrarrojo es una de las mejores herramientas para resolver problemas de estructura molecular y de identificación química. A pesar de que normalmente se usa para estudiar compuestos orgánicos, también los compuestos inorgánicos que contienen cationes o aniones poliatómicos dan lugar a espectros de infrarrojo útiles. La región infrarroja del espectro se encuentra localizada entre la región del visible y la región de las microondas y abarca aproximadamente desde  $0.75 \mu\text{m}$  hasta  $1000 \mu\text{m}$ . Las unidades de la radiación infrarroja comúnmente usadas en espectroscopía infrarroja son los números de onda, expresados en  $\text{cm}^{-1}$  o la longitud de onda en  $\mu\text{m}$ .

En contraste con las regiones del visible y del ultravioleta próximo, prácticamente todas las sustancias absorben en la región del infrarrojo, siendo las únicas excepciones las moléculas monoatómicas y las homopolares tales como Ne, He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Además, dos compuestos distintos con distinta estructura presentan espectros distintos. Por esas razones la espectroscopía infrarroja es insuperable como herramienta de uso general para la identificación de grupos moleculares.

Existen dos requisitos para que exista la absorción de radiación electromagnética por parte de la materia: (1) la radiación debe de tener la energía precisa para satisfacer los requerimientos energéticos del material, y (2) debe producirse un acoplamiento (o interacciones) entre la radiación y la materia. La radiación en la región del infrarrojo tiene la cantidad de energía necesaria para provocar transiciones *vibracionales* en las moléculas, y el primer requisito para la absorción se satisface si una determinada frecuencia de radiación infrarroja corresponde exactamente a una frecuencia fundamental de vibración de una determinada molécula. Para satisfacer el segundo requisito de la absorción, la molécula debe experimentar un cambio en el momento dipolar cuando tiene lugar la vibración fundamental. Si no hay cambio en el momento dipolar cuando la molécula vibra no habrá interacción entre la radiación electromagnética y la molécula y no tendrá lugar la absorción a pesar de la compatibilidad energética. Tal vibración se dice que es inactiva en espectroscopía infrarroja.

Para identificar los picos de absorción en el espectro de infrarrojo es necesario conocer los distintos modos de vibración. En la Figura II.3 pueden distinguirse los modos de vibración del grupo metileno.



**Figura II.3** Diferente modos de vibración del grupo metileno ( $-\text{CH}_2-$ ); + y - representan movimientos perpendiculares al plano del papel.

Mientras que en un modelo mecánico la vibración puede iniciarse con una cantidad cualquiera de energía de impacto, con una molécula solamente son efectivas ciertas cantidades fijas de energía radiante. Esto es debido a que los niveles de energía vibracional de una molécula están cuantizados; o sea, solamente puede interaccionar con una molécula una radiación con una energía que corresponda precisamente a una frecuencia vibracional permitida.

Es fácil predecir el número teórico de modos fundamentales de vibración de una molécula. Una molécula que contiene  $N$  átomos puede tener solamente  $3N-6$  modos fundamentales de vibración, o  $3N-5$  si la molécula es lineal.<sup>4</sup>

### II.2.2 Espectroscopía Raman

La información molecular que proporciona la espectroscopía Raman es básicamente del mismo tipo que la obtenida con la espectroscopía infrarroja y cada una de estas dos técnicas puede usarse como complemento de la otra. El efecto Raman fue descubierto en 1928, por el físico indio C.V. Raman. Entre las ventajas que presenta la espectroscopía Raman sobre la infrarroja podemos señalar las siguientes:

1. El agua, que no puede usarse en los estudios en el infrarrojo, es un excelente disolvente para trabajar en Raman.
2. Mientras en infrarrojo se debe trabajar con cubetas de sal (para muestras en solución), que son de difícil manejo, en espectroscopía Raman pueden usarse cubetas de vidrio.
3. Los espectros de Raman suelen ser más sencillos que los correspondientes espectros de infrarrojo, debido principalmente a que los armónicos y efectos de combinación son débiles en comparación con las frecuencias fundamentales. En los espectros Raman, por tanto, no suele haber solapamiento de bandas.
4. Con la espectroscopía Raman pueden estudiarse modos de vibración totalmente simétricos que no son activos en espectroscopía de infrarrojo.
5. La polarización del espectro Raman suministra una información adicional valiosa. Esta información extra, referente a modos de vibración o determinación de estructuras, permite, en muchos casos, rechazar ciertas estructuras que de otro modo podrían considerarse aceptables.

Raman observó que cuando un haz de luz monocromático incide sobre un conjunto de moléculas, parte de esta radiación es dispersada; la mayor parte de la luz dispersada (aproximadamente 99%) posee la misma frecuencia que la radiación incidente (dispersión Rayleigh) pero una pequeña parte (menos del 1%) presenta una variación en su frecuencia. La diferencia entre estas nuevas frecuencias (llamadas rayas o bandas Raman) y la frecuencia de la radiación original es característica de la molécula irradiada y numéricamente igual a algunas frecuencias de vibración y de rotación de la molécula.

En la dispersión Raman, parte de la energía de la luz incidente puede excitar a la molécula a un nivel vibracional o rotacional de mayor energía y la radiación emitida (dispersada) por la molécula (llamada línea Stokes) será la frecuencia correspondiente a una

energía menor. Por otra parte, puesto que algunas de las moléculas con las que choca la radiación pueden encontrarse ya en un estado rotacional o vibracional excitado, la molécula puede aportar esta energía extra al fotón dispersado de forma que la radiación emitida (llamada anti-Stokes) tendrá una energía superior a la radiación incidente en una cantidad correspondiente a la transición energética vibracional o rotacional de la molécula. En la práctica las líneas anti-Stokes son mucho más débiles que las líneas Stokes y normalmente se prescinde de ellas puesto que suministran la misma información que las líneas Stokes<sup>4</sup>.

Para que un determinado modo de vibración en una molécula genere una señal en el espectro Raman, es decir que sea activo en Raman, es preciso que durante la vibración haya un cambio en la polarizabilidad de la molécula. La polarizabilidad  $\alpha$  de una molécula es su capacidad para ser polarizada bajo la acción de un campo eléctrico tal como el campo alternante de una onda de luz y puede definirse en términos del momento dipolar  $D$  generado por un campo eléctrico  $E$ :

$$D = \alpha E$$

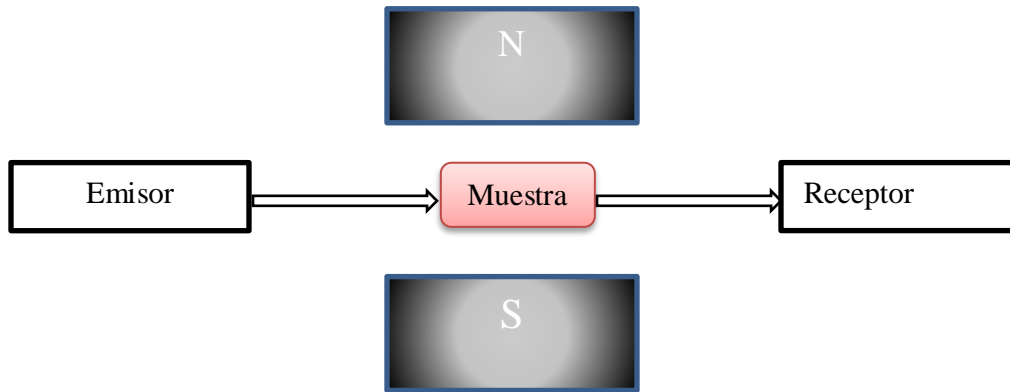
### II.2.3 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la absorción de ondas de radio por parte de ciertos núcleos atómicos, cuando están dentro de un campo magnético intenso, como lo muestra la Figura II.5. Estos núcleos son partes de los átomos, y éstos a su vez, forman moléculas. Por lo tanto, un espectro de RMN puede proveer información detallada acerca de la estructura molecular a partir de la medición de esta interacción, información que sería difícil o imposible de obtener por cualquier otro método.

En 1902 el físico Zeeman recibió el premio Nobel por descubrir que ciertos núcleos atómicos se comportaban de manera extraña cuando eran sometidos a un fuerte campo magnético externo. Y exactamente 50 años después los físicos F. Bloch y E. Purcell compartieron el premio Nobel por llevar a la práctica el llamado efecto nuclear Zeeman usado

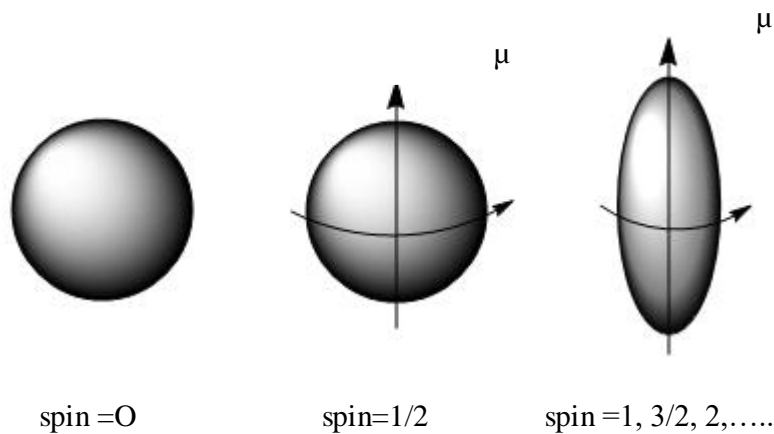


para construir el primer espectrómetro RMN. Actualmente la resonancia magnética nuclear es la técnica más utilizada para la elucidación de la estructura molecular.



*Figura II.5 Representación esquemática de RMN.*

Los núcleos que presentan el fenómeno de resonancia son aquellos que tienen un número impar de protones o un número impar de neutrones, pero no ambos pares. Para este tipo de núcleos, el número cuántico de spin solo puede tomar ciertos valores, aquellos con forma esférica tienen un spin  $\frac{1}{2}$ , y aquellos no esféricos o cuadrupolares, tienen un spin de 1 o más. Debido a que los núcleos  $\text{spin} > 0$  están girando y está cargado positivamente, generan un campo magnético que posee un momento angular  $\mu$ , el cual puede interactuar con un campo magnético externo y por lo tanto puede estudiarse con la espectroscopía RMN.



*Figura II.6 Tipos de núcleos, cuando están girando generan un momento magnético.*

Cuando un campo magnético externo  $B_0$  es aplicado a lo largo de la dirección designada como el eje z, la energía del núcleo se ve modificada. Hay una ligera tendencia a que los momentos magnéticos se alineen en la dirección de  $B_0$  (+z) más que en la dirección opuesta (-z). La división de los spines en grupos específicos es llamada efecto Zeeman. Los núcleos que se alinean con el campo (+z) poseen menor energía.

El movimiento precesional del momento magnético alrededor de  $B_0$  ocurre con una frecuencia angular  $\omega_0$  llamada frecuencia de Larmor. La constante de proporcionalidad entre  $\omega_0$  y  $B_0$  es el radio giromagnético  $\gamma$ , por lo tanto  $\gamma = \omega_0 B_0$ . La frecuencia de Larmor puede ser expresada como frecuencia lineal en la ecuación de Planck  $\Delta E = h\nu_0$  con la ecuación de frecuencia angular de Planck  $\Delta E = \hbar\omega_0$  ( $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ ). De este modo, la diferencia de energía entre los estados de spin está relacionada a la frecuencia de Larmor por la fórmula.

$$\Delta E = \hbar\omega_0 = \hbar\nu_0 = \gamma\hbar B_0$$

En el experimento de RMN, los dos estados se interconvierten al aplicar un segundo campo magnético  $B_1$  de radio frecuencia. Cuando la frecuencia del campo  $B_1$  es la misma que la frecuencia de Larmor del núcleo. La energía puede fluir por absorción y emisión entre el campo aplicado  $B_1$  y el núcleo. La absorción de energía ocurre cuando los núcleos  $+1/2$  se convierten en  $-1/2$ , y la emisión ocurre cuando los núcleos pasan de  $-1/2$  a  $+1/2$ . Este proceso es llamado resonancia, y la absorción puede ser detectada electrónicamente y graficarse como frecuencia contra cantidad de energía absorbida<sup>5</sup>.

## II.2.4 Espectroscopía de ultravioleta y visible

La técnica de espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) mide e interpreta la radiación electromagnética que es absorbida por las partículas o moléculas que forman el material. La absorción de radiación ultravioleta-visible causa cambios en los estados de energía electrónicos de las moléculas, de manera que a un nivel fundamental, los espectros de absorción óptica UV-Vis proporcionan información sobre la densidad electrónica.

La espectroscopía UV-Vis es una herramienta indispensable para la caracterización de nanopartículas metálicas. El efecto físico de la absorción de radiación UV-Vis por las nanopartículas metálicas es la oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción en respuesta a la interacción con el campo electromagnético. La cual es conocida como resonancia del plasmón de superficie (SPR por sus siglas en inglés *surface plasmon resonance*) y es, de hecho, un efecto de tamaño, ya que está ausente tanto en los átomos individuales como en los materiales en bulto. Las nanopartículas de Au, Ag y Cu en estado coloidal tienen colores característicos relacionados con sus tamaños de partícula y sus propiedades son frecuentemente elucidadas a través de la espectroscopía de absorción óptica en la región UV-Vis<sup>4</sup>.

### **II.2.5 Microscopía electrónica de transmisión**

La microscopía electrónica es la única técnica para visualizar los sistemas coloidales en detalle. A través de TEM (microscopía electrónica de transmisión) y SEM (microscopía electrónica de barrido) se hace posible determinar directamente la forma y el tamaño de las nanopartículas individuales. Los microscopios electrónicos fueron desarrollados debido a la limitación de los microscopios de luz en cuanto a la amplificación (1000 × aumentos) y resolución (0.2 micras).

#### Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

El haz de electrones en un TEM se puede producir por la emisión termoiónica de un cátodo de tungsteno y es acelerado hacia una abertura en el ánodo. El voltaje de aceleración es de entre 50 y 300 kV. El poder de resolución aumenta con un voltaje más alto debido a que las ondas de electrones son más cortas. El haz de electrones acelerados es primero enfocado por un lente condensador y pasa a través de la muestra que se monta en una rejilla transparente. Los electrones son absorbidos o dispersados por la muestra y el resto son transmitidos. El grado de deflexión depende de la densidad electrónica del objeto. Cuanto mayor sea la masa de los átomos, mayor será el grado de deflexión. Una lente objetiva electromagnética recoge los electrones transmitidos y aumenta la imagen de la muestra de 10 a 200 veces en el plano del

objeto de un sistema de proyector de lente magnética, lo que induce un aumento mayor de 50 a 400 veces más que la proyección de los electrones en una pantalla fluorescente. La imagen puede ser vista directamente o documentada en un material fotográfico. Las fotos tomadas con microscopios electrónicos son siempre en blanco y negro. El grado de oscuridad corresponde a la densidad de electrones (las diferencias en las masas de átomos).

### II.3 Referencias

- [1] Koetz, J.; Kosmella, S. *Polyelectrolytes and Nanoparticles*, 1a ed.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2007.
- [2] Sun, X.; Dong, S.; Wang, E. One-step synthesis and characterization of polyelectrolyte-protected gold nanoparticles through a thermal process *Polymer* **2004**, 45, 2181-2184.
- [3] Wang, S.T.; Yan, J; Chen, L. Formation of gold nanoparticles and self-assembly into dimer and trimer aggregates *Materials Lett* **2005**, 59, 1383-1386.
- [4] Olsen, E. D. *Métodos Ópticos de Análisis*; Reverté: España, 1990.
- [5] Lambert, J. B.; Mazzola, E. P. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to principles, Applications, and Experimental Methods*, Pearson: upper saddle River, New Jersey.
- [6] David B. Williams, C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials Science*. Second edition, Springer, 2009.

## CAPÍTULO III

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

## III.1. Reactivos y disolventes

A continuación se mencionan algunas de las características de los reactivos y disolventes utilizados para la síntesis del monómero, polímero y nanopartículas.

**Cloruro de acrilóilo:**  $C_3H_3ClO$ , (Aldrich) 90% de pureza, P.M. 166.22 g/mol, T. e. 74-76 °C,  $d$  1.119 g/cm<sup>3</sup>, estabilizado con 0.05% de fenotiacina.

**Ácido *p*-arsanílico:**  $C_6H_8O_3NAs$  (Aldrich Chemical Company), pureza de 98 %, P.M. 216.92 g/mol, reactivo tóxico, sólido en forma de cristales color blanco.

**Dimetilformamida:**  $HCON(CH_3)_2$  (Aldrich), pureza 99.9%, P.M. 73.1 g/mol, T. e. 153°C.

**2,2 Azobisisobutironitrilo (AIBN):**  $(CH_3)_2C(CN)N=NC(CN)(CH_3)_2$ , (Alfa Aesar) 99%, P.M. 164.21 g/mol, T.f 103°C.

**Hidróxido de sodio:** NaOH (Aldrich) 99.9%, P.M. 40 g/mol.

**Nitrato de plata:**  $AgNO_3$  (Aldrich Chemical Company) Pureza del 99.9%, P. M. 169.86 g/mol, sólido blanco, toxico.

**Sulfato de cobre:**  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (Meyer), pureza de 99,7 %, P.M. 249.68 g/mol, sólido azul en forma de cristales, tóxico.

**Ácido tetracloroáurico:**  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  (Aldrich) Pureza del 99.9%, P.M. 393.83 g/mol.

**Agua destilada:**  $H_2O$  de 10M $\Omega$  con un pH de aproximadamente 5.7.

## III.1.1 Purificación de reactivos y disolventes

Todos los reactivos y disolventes fueron utilizados directamente de su empaque, excepto el cloruro de acrilóilo, el cual fue purificado por destilación con la finalidad de quitar el inhibidor (fenotiacina). El proceso de destilación fue el siguiente, 20 ml de cloruro de acrilóilo fueron adicionados a un equipo de destilación como se muestra en la Figura III.1, después se adicionó 1 g de hidroquinona (con la finalidad de inhibir la polimerización) el cloruro de acrilóilo fue destilado lentamente a 65°C y con agitación constante, obteniéndose 18 ml de acrilóilo puro. Antes de destilar el cloruro de acrilóilo era de color amarillo y destilado fue

incoloro. Es importante mencionar que se mantuvo una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  cerca del sistema de destilación con el propósito de neutralizar los vapores del cloruro de acrilóilo.



*Figura III.1 Sistema de purificación del cloruro de acrilóilo.*

## III.2 Equipos

### Cromatografía

Todas las reacciones realizadas fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina utilizando como fase estacionaria cromatoplasmas de sílica gel 60 f 254 con espesor de capa 0.22 mm, como fase móvil se usaron diversos disolventes y como revelador una lámpara Spectroline modelo Longlife™ Filter.

### **Fusiómetro.**

Las temperaturas de fusión de los compuestos fueron determinadas en un aparato para punto de fusión (fusiómetro) marca *MEL-TEMP, modelo 1101d electrothermal* acoplado a un termopar marca FLUKE, modelo 51 II thermometer.

### **Espectroscopía de infrarrojo**

Las mediciones de absorción infrarroja se realizaron en un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), marca Perkin-Elmer (modelo FT-IR System 2000), con una resolución espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Las mediciones se realizaron sobre pastillas de 7 mm de diámetro y 0.5 mm de espesor, las cuales fueron preparadas mezclando 1 mg de muestra sólida con 99 mg KBr seco.

### **Espectroscopía RAMAN**

Los espectros Raman fueron obtenidos en un espectrofotómetro Raman con transformada de Fourier (FT-Rama) marca Perkin-Elmer (modelo system 2000 spectrophotometer).

### **Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear**

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN  $^1\text{H}$ ) y Resonancia Magnética Nuclear de Carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ) fueron obtenidos en un espectrómetro de RMN JEOL 400 usando cloroformo deuterado ( $\text{CD}_3\text{Cl}$ ), dimetilsulfóxido deuterado (*DMSO- $d_6$* ) y agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) como disolvente.

### **Espectroscopía de ultravioleta visible**

Para las mediciones de UV/Vis se utilizó un espectrofotómetro UV/Vis, marca Perkin – Elmer (modelo UV/Vis Lambda 2S). Las muestras fueron colocadas en cubetas de cuarzo 1 cm x 1 cm x 3 cm y los espectros fueron medidos a temperatura ambiente en el rango de 200 a 800 nm.

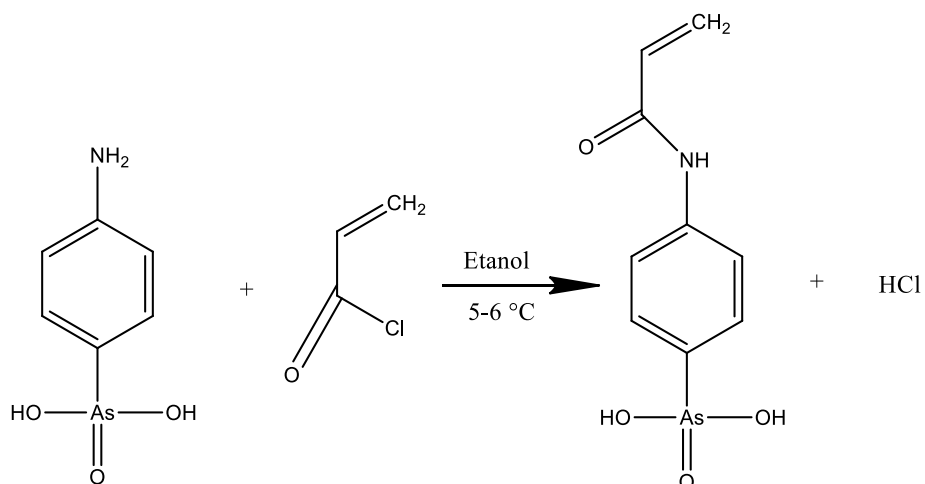
### **Microscopía electrónica de transmisión**

Las imágenes de microscopía electrónica se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL (modelo JEM-2100). Las muestras fueron preparadas depositando una gota de la solución coloidal de nanopartículas en una rejilla de Cu recubierta con grafito y dejando secar en un desecador.

### **III.3 Síntesis del monómero ácido *p*-acriloilaminofenilar Sénico**

La síntesis del ácido *p*-acriloilaminofenilar Sénico se llevó a cabo mediante la reacción de condensación del ácido *p*-arsanílico con cloruro de acrilóilo en una relación molar de 1:1.2 respectivamente, siguiendo el método reportado por J. García-Serrano y colaboradores<sup>1</sup>. En un matraz de bola de 250 ml equipado con un condensador y un embudo de adición, se agregaron 30 ml de etanol, 5 g (22.977 mmol) de ácido *p*-arsanílico. Después el matraz se llevó a un baño de hielo mientras que 2.237 ml de cloruro de acrilóilo recién destilado fueron adicionados gota a gota, la mezcla se mantuvo con agitación constante hasta que el ácido *p*-arsanílico se disolvió completamente. La mezcla pasó de ser transparente a tener un color blanco lechoso después de pocos minutos de la adición del cloruro de acrilóilo. La temperatura de la reacción exotérmica se mantuvo a 5-6 °C con agitación constante durante 20 horas. Se obtuvo un polvo blanco, el cual se filtró con vacío y se purificó por medio de cristalización en una mezcla de etanol-agua en una relación 80:20. El producto se obtuvo en forma de un sólido blanco con un rendimiento del 96 %.





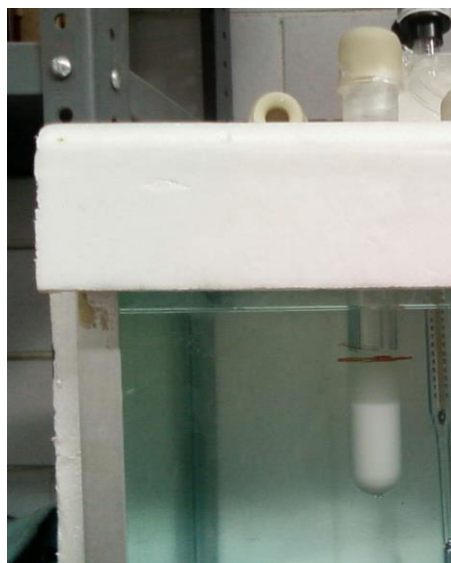
**Figura III.2** Reacción de condensación de ácido p-arsanílico con cloruro de acrilóilo.



**Figura III.3** Sistema de reacción para la síntesis del ácido (p-acrilóilaminofenilarsonico).

### III.4 Síntesis del polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico)

La polimerización del ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico se realizó por una reacción de polimerización en solución siguiendo el método reportado por J. Garcia-Serrano y colaboradores.<sup>1</sup> En un tubo de vidrio que contenía dimetilformamida se agregaron 1.695 g. de monómero, posteriormente para disolver el monómero se utilizó agitación ultrasónica y calentamiento. Una vez disuelto se agregó 0.0042 g. de iniciador AIBN y dimetilformamida para completar un volumen de 25 ml. La solución resultante fue burbujeadada con argón durante 20 minutos, la solución se tornó blanquizca. Después se metió en un baño a 70°C durante 48 horas (ver la Figura III.4). En los primeros 10 minutos la solución se puso de color blanco lechoso y con un poco de precipitado café. Para separar el disolvente del polímero resultante de la reacción se utilizó aproximadamente 20 ml de tolueno por cada mililitro de la solución que contiene al polímero. Y por último se utilizó acetona para remover tanto el tolueno como la dimetilformamida que pudiera haber sido absorbida por el polímero precipitado. El producto fue filtrado y secado a 80° C en vacío durante 12 horas, obteniéndose el polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico) en forma de un sólido blanco con un rendimiento del 97%.



*Figura III.4* Sistema de polimerización del poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico).

### III.5 Síntesis de nanopartículas

Antes de sintetizar las nanopartículas aleadas de Au-Ag, Au-Cu y Ag-Cu, primero se sintetizaron las nanopartículas monometálicas de Au, Ag y Cu. Todas las suspensiones coloidales de nanopartículas fueron preparadas a temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ), sin el uso de agentes reductores, ni atmósferas controladas y utilizando agua como disolvente.

#### III.5.1 Síntesis de nanopartículas de Au, Ag y Cu

El método de síntesis de nanopartículas coloidales consistió en preparar 100 ml de una solución acuosa del polímero poli(*p*-acrililaminofenilarsénico) con una concentración de  $5 \times 10^{-3}$  M, y fue transformada a su forma básica mediante la adición de 4 mg de NaOH con la finalidad de evitar la precipitación del polímero. Después se prepararon las soluciones acuosas de las sales  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M. Posteriormente, se mezclaron la solución del polímero con la correspondiente solución acuosa de la sal metálica con una relación de volumen de 1:1. Por último, se agitó manualmente la mezcla resultante durante algunos segundos al inicio de la reacción. En el caso de la preparación de las nanopartículas de Cu, se adicionó 1 ml de NaOH con una concentración de 0.5 M para ayudar a la formación de las nanopartículas de Cu puras sin la necesidad de mantener una atmósfera inerte de acuerdo a lo reportado por Yanfei Wang y Tewodros Asefa<sup>2</sup>.

#### III.5.2 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Au-Ag, Au-Cu y Ag-Cu.

El método de síntesis que se utilizó fue el método de co-reducción mencionado en el capítulo I, el cual consistió en preparar 4.5 ml de una solución acuosa del polímero poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico) con una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  M. Después se prepararon las soluciones acuosas de las sales  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con una concentración de  $1 \times 10^{-2}$  M. Posteriormente, a los 4.5 ml de solución acuosa del polímero se agregaron 0.25 ml de cada una de las sales metálicas correspondientes con una relación de volumen de 1:1 de las

sales metálicas. Por último se mezclaron manualmente la mezcla resultante durante algunos segundos al inicio de la reacción.

### III.6 Referencias

- [1] García-Serrano, J., Herrera, A.M., Pérez, F., Valdez, M. A., Pal, U. Synthesis of Novel Ionic Polymers Containing Arsonic Acid Group *Journal of Polymer Science B*, **2006**, 44, 1627–1634.
- [2] Wang, Y., Asefa, T. Poly(allylamine)-Stabilized Colloidal Copper Nanoparticles: Synthesis, Morphology, and Their Surface-Enhanced Raman Scattering Properties *Langmuir*, **2010**, 26(8), 7469-7474.

## CAPÍTULO IV

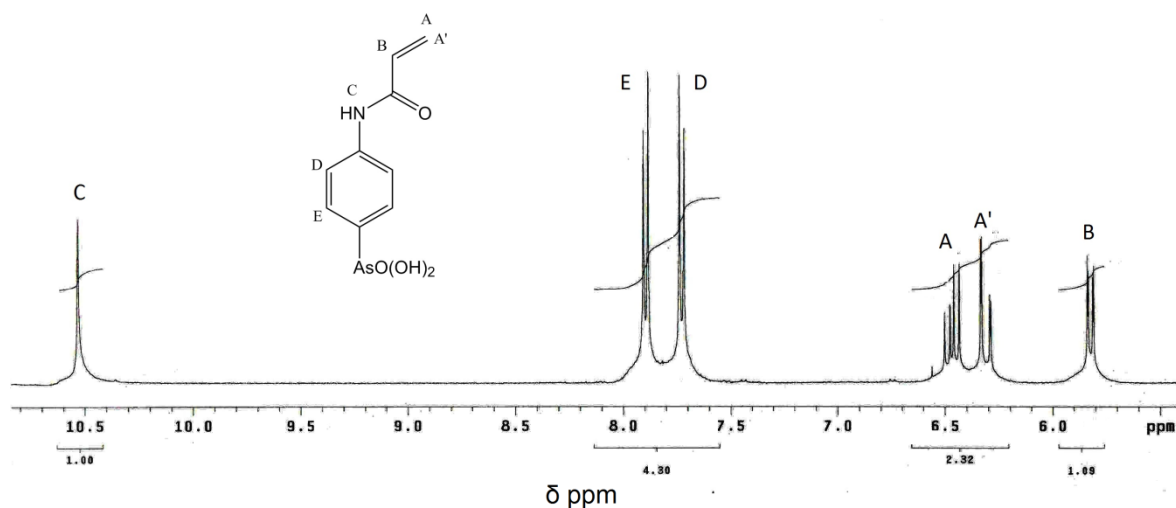
## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La discusión se abordará de acuerdo a la secuencia experimental, primero se explicará la formación del ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico (monómero), su polimerización para obtener el poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico), la formación de nanopartículas monometálicas de Au, Ag y Cu; y por último la formación de las nanopartículas bimetálicas de Au-Ag, Au-Cu y Ag-Cu utilizando el polímero obtenido.

**IV.1 Formación del monómero ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico**

La reacción de síntesis del monómero ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico fue monitoreada por pruebas de cromatografía en capa fina y los productos obtenidos fueron caracterizados en primer lugar por pruebas físicas como la solubilidad y punto de fusión, y posteriormente por técnicas espectroscópicas como RMN, IR y Raman, lo cual es un procedimiento común en síntesis orgánica. Se encontró que el monómero ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico es soluble a temperatura ambiente en metanol, etanol y dimetilformamida; pero insoluble en tolueno, hexano, diclorometano, cloroformo, acetato de etilo y ciclohexano. El ácido *p*-arsanílico (materia prima) no funde, sino que comienza a descomponer a una temperatura aproximada de 300 °C, mientras que el ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico (monómero) no presenta ningún cambio a esa temperatura y comienza a descomponerse aproximadamente a los 320 °C, lo que demuestra que son compuestos diferentes. La estructura molecular pudo ser comprobada mediante la espectroscopía de RMN-<sup>1</sup>H, Infrarrojo y Raman. La Figura IV.1 muestra el espectro de RMN H<sup>1</sup> del ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico, en el cual se pueden observar 6 señales que en conjunto integran para 8 protones. La señal simple en 10.52 ppm integra para uno, es debida al protón del grupo amida. Las señales dobles en 7.88 y 7.73 ppm integran para 2 protones cada una, y corresponden a los cuatro protones aromáticos<sup>1</sup>. Las señales múltiples en 6.65 y 6.30 ppm integran para un protón cada una y corresponden a los dos protones no equivalentes del metileno del grupo vinilo CH<sub>2</sub>=C. Por último la señal doble en 5.8 ppm integra para uno, y

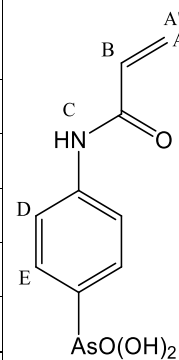
corresponde al protón del metino del grupo vinílico CH=C. La Tabla IV.1 muestra el resumen de las asignaciones de las señales de absorción del espectro de RMN- $^1\text{H}$  del monómero ácido *p*-acrililaminofenilarlésico. El espectro no presenta ninguna señal debida a la materia prima, ni impurezas, indicando que el compuesto fue obtenido espectroscópicamente puro.



**Figura IV.1** Espectro de RMN- $^1\text{H}$  del ácido *p*-acrililaminofenilarlésico en  $\text{DMSO-}d_6$ .

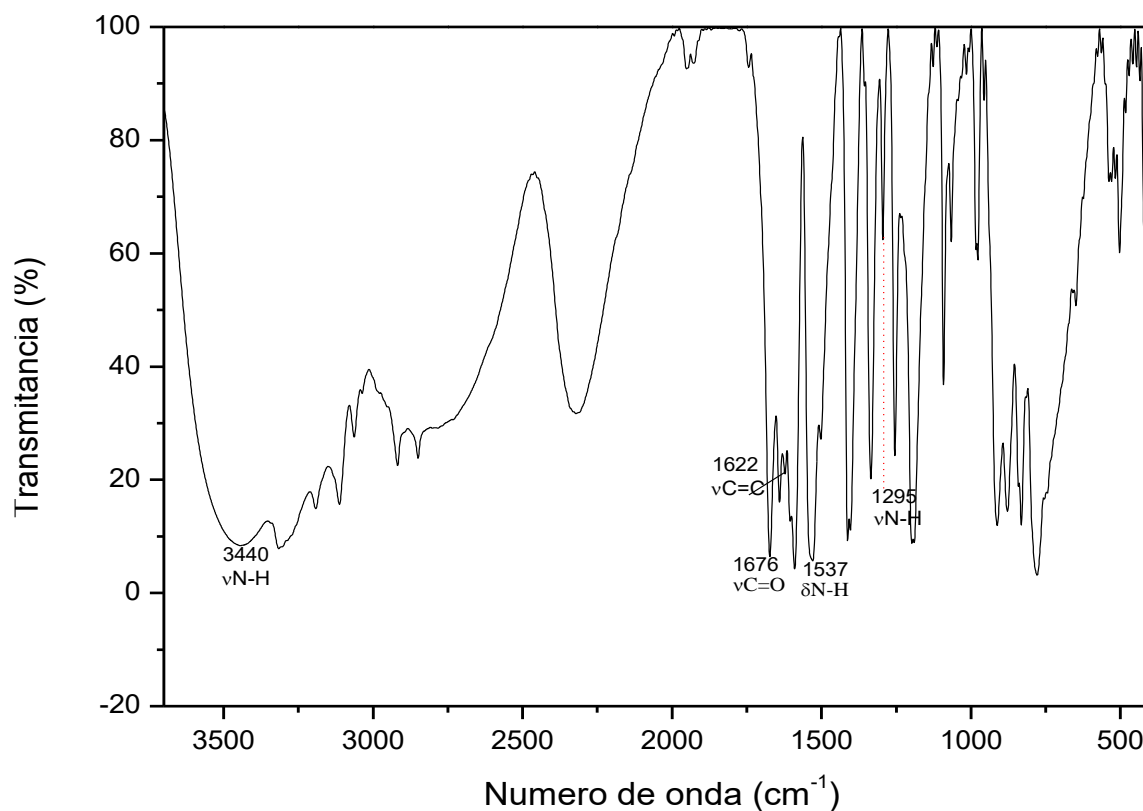
**Tabla IV.1** Asignación de las señales de RMN- $^1\text{H}$  del ácido *p*-acrililaminofenilarlésico.

Desplazamiento químico $\delta$ (ppm)	Integración	Multiplicidad	Constante de acoplamiento $J_{\text{H-H}}$ (Hz)	Asignación
10.52	1	S		$\text{H}^{\text{C}}(\text{NH})$
7.88	2	D	8.8	$\text{H}^{\text{E}}$
7.73	2	D	8.8	$\text{H}^{\text{D}}$
6.45	1	M	9.8	$\text{H}^{\text{A}'}$
6.30	1	M	15.2	$\text{H}^{\text{A}}$
5.80	1	D	1.6	$\text{H}^{\text{B}}$



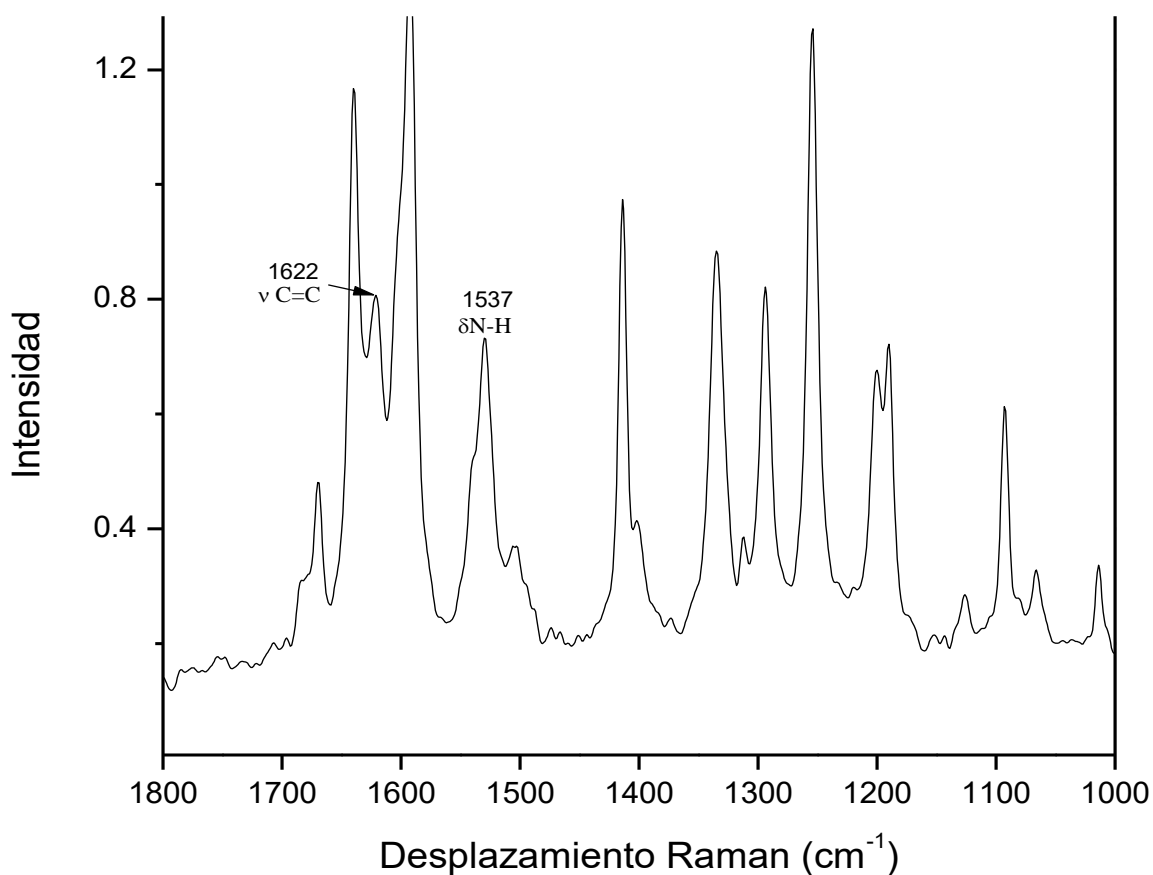
Notación: s = señal simple, d = señal doble, t = señal triple y m = señal múltiple.

También se comprobó la formación del monómero por medio de espectroscopía de IR. En la Figura IV. 2 se muestra el espectro de IR donde se pueden observar las bandas de absorción debidas a los modos de vibración de la molécula. La banda de absorción localizada en  $1676\text{ cm}^{-1}$  se asignó al movimiento de elongación ( $\nu$ ) correspondientes al enlace C=O (conocida como banda de amida I), la banda de absorción en  $1537\text{ cm}^{-1}$  corresponde al movimiento de flexión ( $\delta$ ) del enlace N-H (banda de amida II), la banda de absorción en  $1295\text{ cm}^{-1}$  corresponde al movimiento de elongación ( $\nu$ ) del enlace N-H (banda de amida III) del grupo amida secundario, y la banda de absorción en  $1621\text{ cm}^{-1}$  corresponde al movimiento de elongación del enlace C=C del grupo vinilo<sup>2</sup>.



**Figura IV.2** Espectro de IR del monómero ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico en el rango espectral de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .

Se utilizó la técnica de espectroscopía Raman para complementar la información que se obtuvo de la espectroscopía IR. La Figura IV.3 muestra el espectro Raman del monómero ácido *p*-acrililaminofenilarsénico, el aspecto más importante es que en el espectro se observa de manera más clara la presencia de la banda (más intensa que en IR) correspondiente a la elongación del enlace C=C ( $\nu_{C=C}$ ) a una posición de  $1622\text{ cm}^{-1}$ , lo que confirma la obtención del monómero.

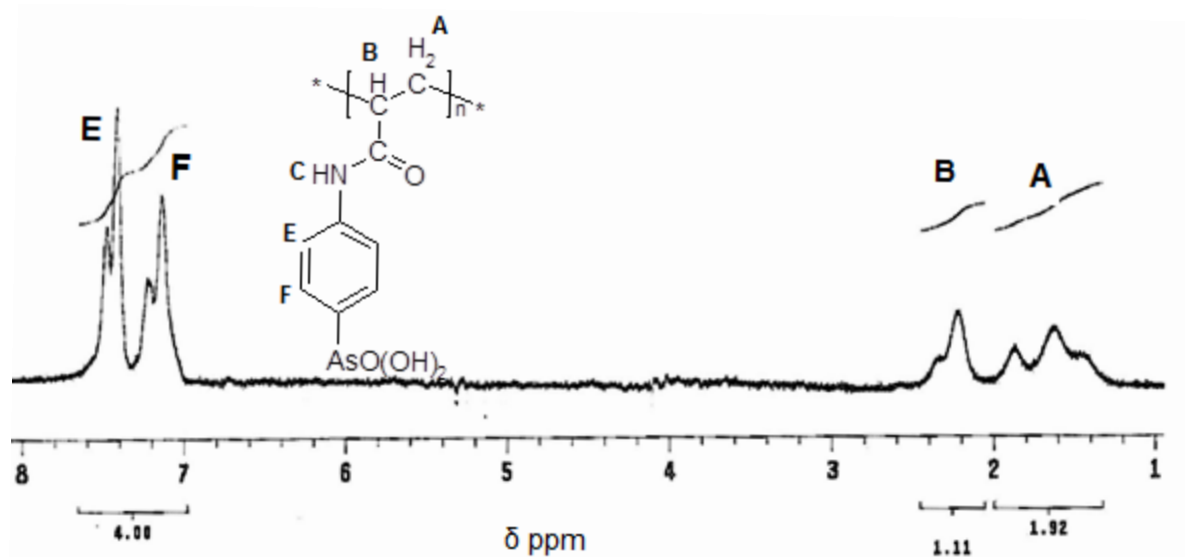


**Figura IV.3** Espectro Raman del monómero ácido *p*-AAFA en el rango espectral de  $1800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ .



## IV.2 Obtención del polímero poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico)

Al igual que en la síntesis del monómero ácido *p*-acrililaminofenilarsénico, la síntesis del polímero poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico) fue monitoreada por cromatografía en capa fina y el producto obtenido fue caracterizado en primer lugar por pruebas de solubilidad, y posteriormente por técnicas espectroscópicas como RMN, IR y Raman. Se encontró que el poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico) es insoluble a temperatura ambiente en casi todos los disolventes, excepto en dimetilformamida y dimetilsulfóxido.



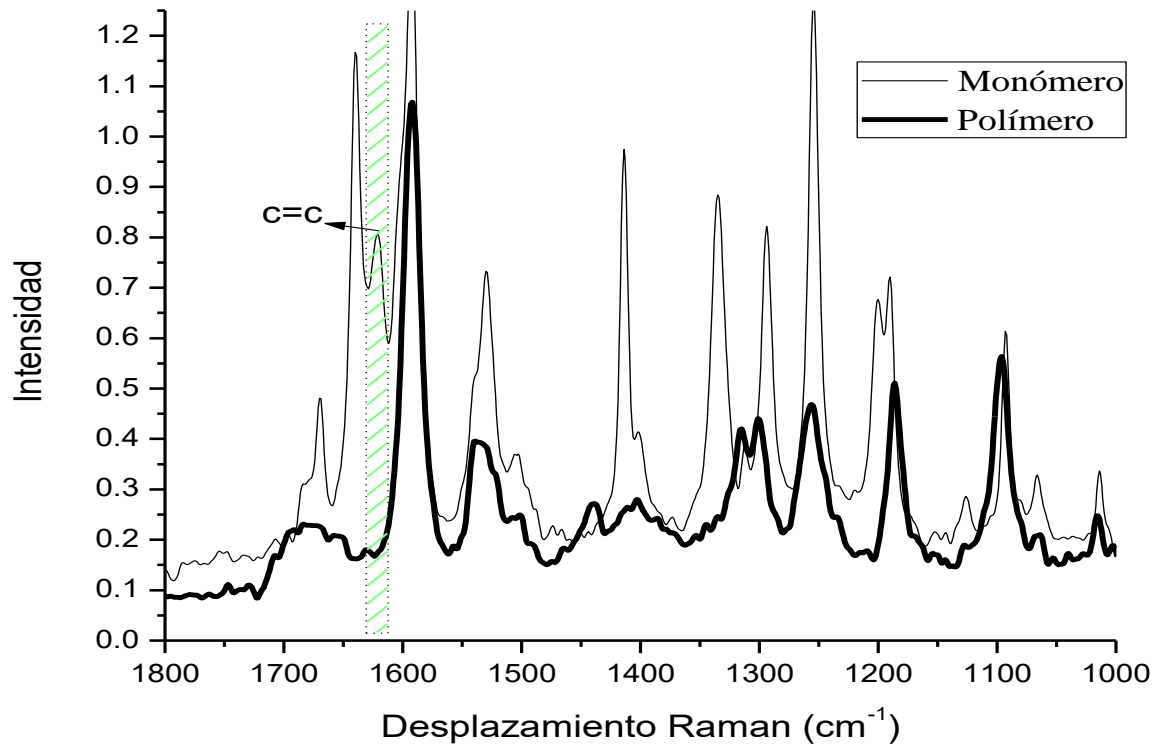
**Figura IV.4** Espectro de RMN-<sup>1</sup>H del ácido poli(*p*-acrililaminofenilarsénico) en D<sub>2</sub>O.

La identificación estructural del polímero se realizó mediante espectroscopía de RMN. El espectro de RMN-<sup>1</sup>H del poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico) se muestra en la Figura IV.4. Los aspectos más importantes a tomar en cuenta son:

- (1) No se observa ninguna señal en el intervalo de 4.5-6.5 ppm que es la región característica de los protones del doble enlace vinílico CH<sub>2</sub>=C del monómero. Lo que nos permite concluir que no hay residuos del monómero en el polímero obtenido.
- (2) El espectro presenta 4 señales que en conjunto integran para 7 protones. Los protones aromáticos fueron detectados en el intervalo de 6.5-8.0 ppm como dos señales dobles muy intensas que corresponden a los dos diferentes tipos de protones en el anillo aromático. El

desdoblamiento de las señales indica que hay un acoplamiento entre los dos tipos de protones. Las señales de los protones en la región de 2 a 3 ppm se asignaron a los protones alquílicos de la cadena principal del polímero, las cuales integran para 3 protones demostrando la formación del polímero.

La evidencia más importante de la obtención del polímero es la ausencia, tanto en su espectro IR como en el Raman, de la banda de absorción correspondiente al modo de vibración de la elongación del enlace C=C del grupo vinilo. En la Figura IV.5 se muestran los espectro Raman del monómero y del polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico).



**Figura IV.5** Espectros Raman del monómero ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico y del polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico).

Finalmente, debido al método y condiciones de preparación utilizados para la obtención del polímero, el peso molecular ( $M_w$ ) del poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico) debe ser aproximadamente de 31, 347 g/mol<sup>3</sup>.

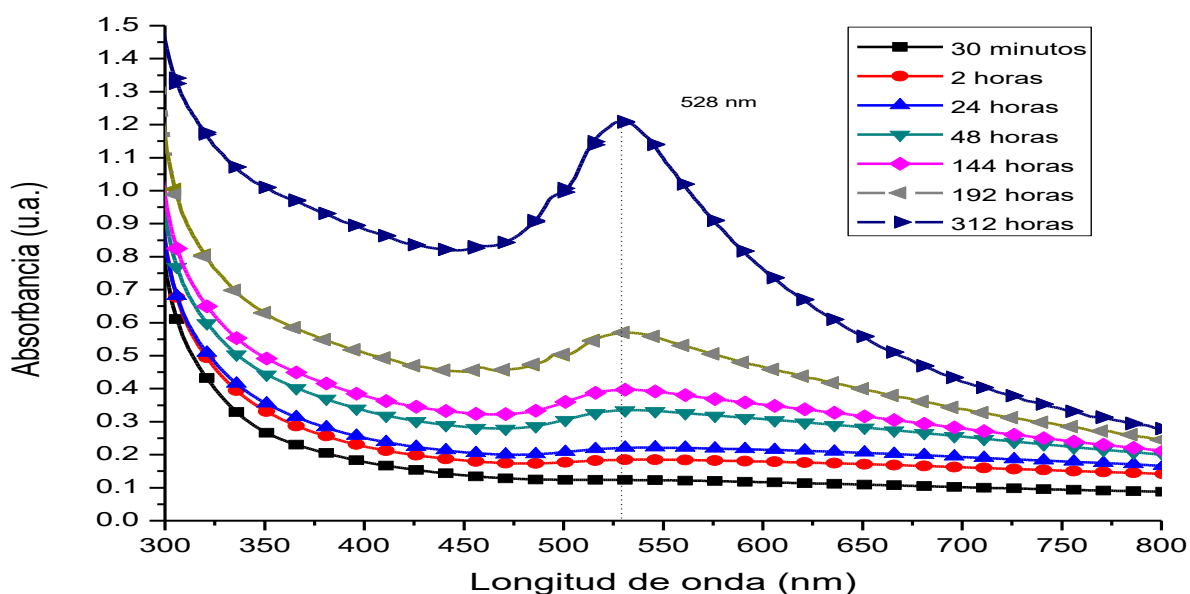
### IV.3 Nanopartículas monometálicas

La formación de las nanopartículas monometálicas de Au, Ag y Cu utilizando el polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico) fue monitoreada por espectroscopía de absorción UV-Visible debido a que las partículas de metales nobles de tamaño nanométrico presentan una banda de absorción debida a la resonancia del plasmón de superficie en la región UV-Visible.

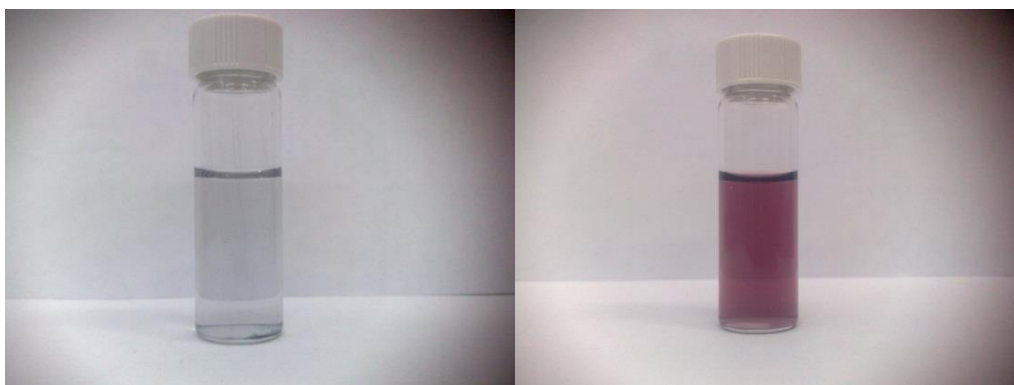
#### Formación de nanopartículas de Au

La Figura IV.6 muestra la evolución del espectro de absorción UV-Vis de la suspensión coloidal de nanopartículas de Au a diferentes tiempos de reacción. Al iniciar la reacción, cuando se mezcló la solución de  $\text{HAuCl}_4$  con la solución del polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico), la solución resultante fue incolora, pero a los pocos minutos de reacción adquirió un color gris oscuro. A pesar del cambio de color, el espectro de UV-Vis de la suspensión no presentó ninguna banda de absorción, indicando que el cambio de color puede ser el resultado del proceso de reducción y de la subsiguiente formación de partículas de Au de tamaño menor a 2 nm, las cuales no son detectadas por espectroscopía UV-Vis ya que es sabido que partículas menores a 2 nm, al igual que el Au en bulto no presentan la banda de SPR<sup>4</sup>. Lo anterior no se verificó por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) debido a que no fue posible realizar observaciones a tiempos tan cortos después de preparada la mezcla. A las 2 horas de reacción se observó un cambio de color en la solución de gris oscuro a un color morado tenue como se puede observar en la Figura IV.7. Para este tiempo de reacción, el espectro de UV-Vis presentó una pequeña banda de absorción en 540 nm atribuida a la SPR, indicando la formación de las nanopartículas de Au. Con el transcurso del tiempo, la intensidad de la banda de absorción fue aumentando, acompañada de un desplazamiento hacia menores longitudes de onda. La banda de absorción alcanzó su intensidad máxima a las 310 horas de reacción y después de ese tiempo la intensidad prácticamente no cambió. Mientras que el desplazamiento de la banda se dio dentro de las primeras 50 horas de reacción alcanzando una longitud de onda de 528 nm. El progresivo aumento en la intensidad de la banda se debe a que a medida que transcurre el tiempo, el proceso de formación de nanopartículas continúa y esto ocasiona un progresivo aumento en la densidad de nanopartículas formadas en la solución.

La formación de nanopartículas termina a las 310 horas y ocasiona que a partir de ese momento la intensidad de la banda permanezca constante. Por otro lado, el desplazamiento del máximo de absorción de la banda está relacionado con el tamaño promedio de las nanopartículas de Au formadas, durante las primeras horas de reacción se forman partículas de diferentes tamaños, pero a mayores tiempos de reacción predomina la formación de partículas de tamaño menor, que dan origen a una banda cuyo máximo se localiza a menor longitud de onda.

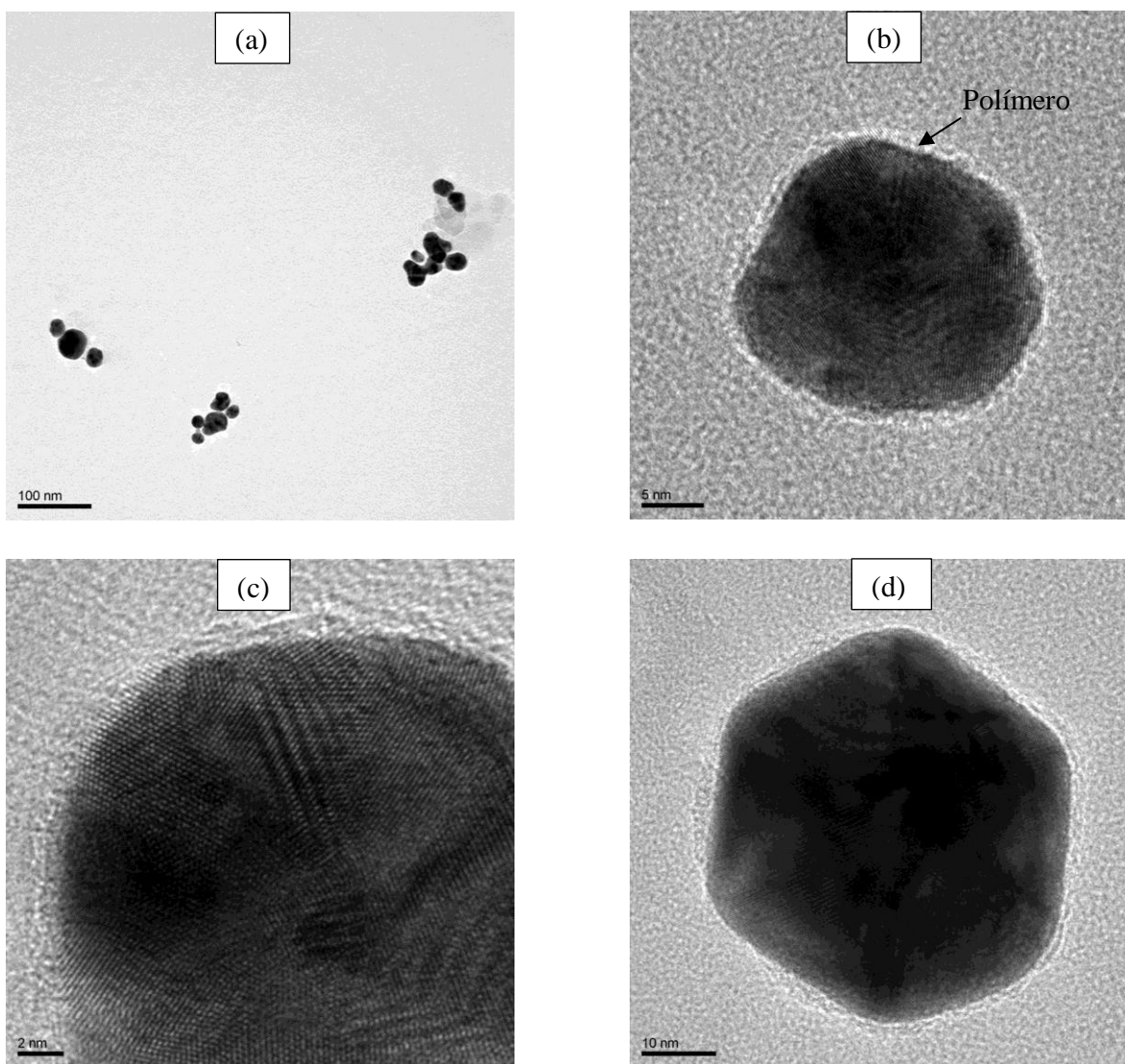


**Figura IV.6** Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au estabilizadas por el poli(ácido p-acriloilaminofenilarsénico) en solución coloidal acuosa.



**Figura IV.7** Fotografías de las suspensiones coloidales de nanopartículas de Au, a la izquierda a los pocos minutos de reacción y a la derecha después de 2 horas de reacción.

La Figura IV.8, muestra las imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el polímero poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico) en medio acuoso. Las imágenes de TEM corresponden a las nanopartículas presentes en la solución con 312 horas de reacción, es decir, cuando tanto la densidad como el tamaño de las nanopartículas permanecían constantes. El análisis de las imágenes revela que las nanopartículas presentan tamaños en el rango de 20-40 nm y una forma piramidal. En la Figura IV.8 (c) se puede observar una imagen de TEM de alta resolución en donde se aprecian las líneas de átomos de Au en la nanopartícula, también se puede observar que las nanopartículas están rodeadas por el polímero.

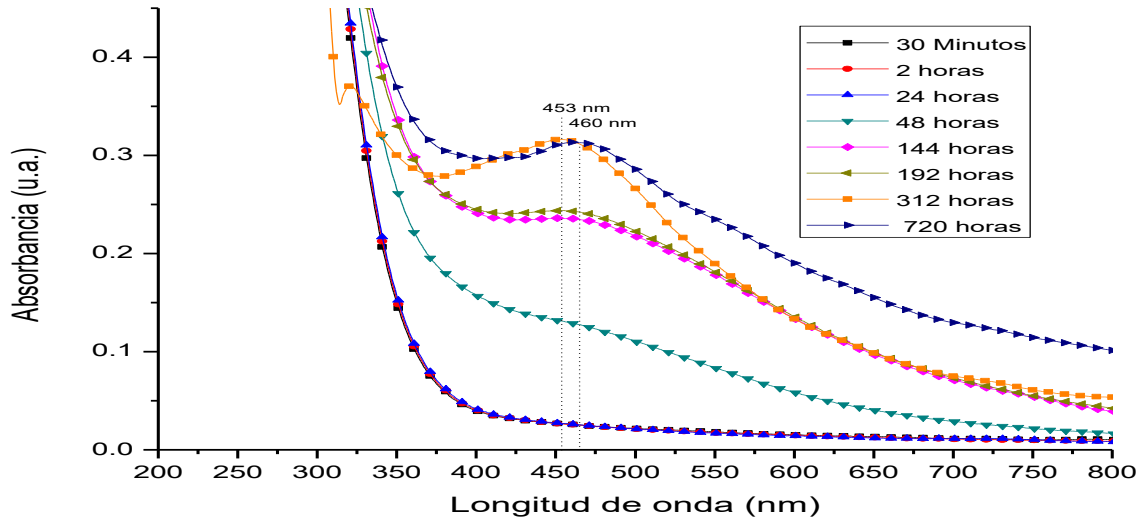


**Figura IV.8** Imágenes de TEM de nanopartículas de Au estabilizadas por el polímero poli(*p*-acrililaminofenilarsénico).

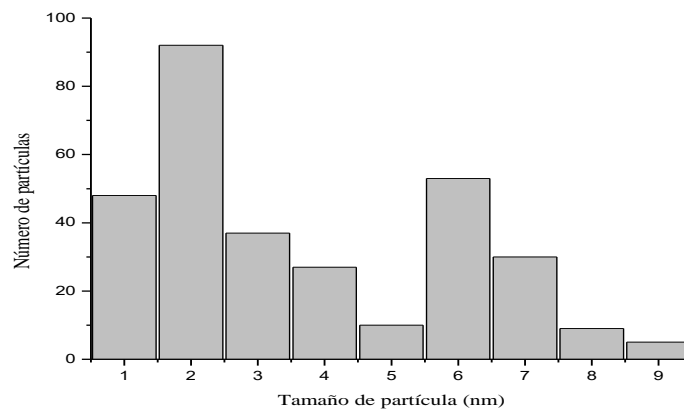
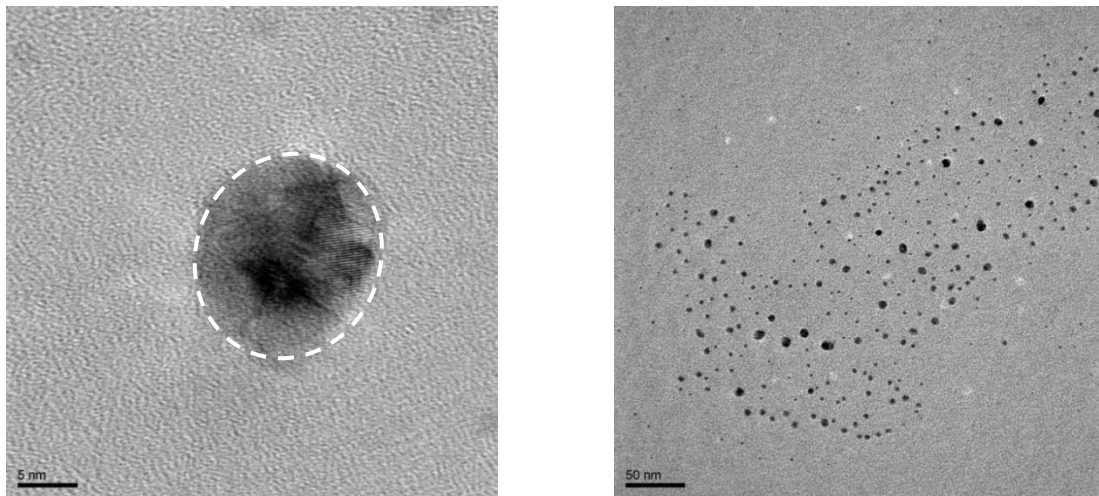
### Formación de nanopartículas de Ag

La suspensión coloidal de nanopartículas de Ag fue monitoreada mediante espectroscopía UV-Visible desde el comienzo de la reacción cuando se mezcló la solución del polímero poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico) con la solución de AgNO<sub>3</sub>. Los espectros de absorción son mostrados en la Figura IV.9. Se encontró que el pico de absorción correspondiente a la SPR de nanopartículas de Ag se presentó a las 48 horas de haber comenzado la reacción, a una longitud de onda de 453 nm. Al mismo tiempo de la presencia de la banda de absorción también se pudo observar un ligero cambio de coloración en la suspensión coloidal, la cual pasó de incolora a un tenue amarillo. Con el transcurso del tiempo, la suspensión coloidal fue cambiando a un color amarillo más intenso y los espectros de absorción mostraron la banda de nanopartículas de Ag cada vez más intensa, lo que demostró que hay un aumento en la concentración de nanopartículas con respecto al tiempo. La banda de absorción alcanzó un máximo de intensidad aproximadamente a las 312 horas de reacción. Sin embargo, a las 720 horas (1 mes) el espectro muestra que el máximo de la banda de absorción presenta una menor intensidad y es más angosta, además de que muestra un ligero desplazamiento hacia mayores longitudes de onda, de 453 a 460 nm. Lo anterior puede deberse a la precipitación de las nanopartículas, la cual, ocasiona una disminución en la cantidad de partículas en la suspensión coloidal, y lógicamente una menor intensidad de la banda. Además, cuando ocurre la precipitación la solución queda con una menor distribución de tamaño de nanopartículas lo que se refleja en una banda más estrecha. Después de las 720 horas, ni el espectro, ni la solución presentaron prácticamente ningún cambio, es decir, se puede considerar que la suspensión coloidal de nanopartículas de Ag se estabilizó a partir de las 720 horas.

La Figura IV.10 muestra las imágenes de TEM de las suspensiones coloidales después de 312 horas de reacción y la distribución de tamaño de partícula obtenida desde las imágenes. Se puede considerar que las nanopartículas tienen forma casi esférica y que su distribución de tamaño es estrecha, encontrando una gran cantidad de nanopartículas con tamaño menor a 5 nm y algunas partículas de mayor tamaño (entre 5 y 10 nm).



**Figura IV.9** Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Ag en poli(*p*-acrililaminofenilarsénico) en medio acuoso con respecto al tiempo de reacción.



**Figura IV.10** Imágenes de TEM y distribución de tamaño de nanopartículas de Ag estabilizadas por el polímero poli(*p*-acrililaminofenilarsénico).

### Formación de nanopartículas de Cu

Durante la síntesis de las nanopartículas de Cu notamos que para lograr su formación es importante mezclar la solución del polímero poli(*p*-acriloilaminofenilarsénico) con la de NaOH antes de agregar la solución de  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , de lo contrario se forma un precipitado de color azul, y después de unas horas de reacción el precipitado cambia a un color amarillo o café. Cuando se mezclan las soluciones en el orden antes mencionado la mezcla cambia de incolora a un color azul brillante uniforme al instante de agregar la solución de  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ .

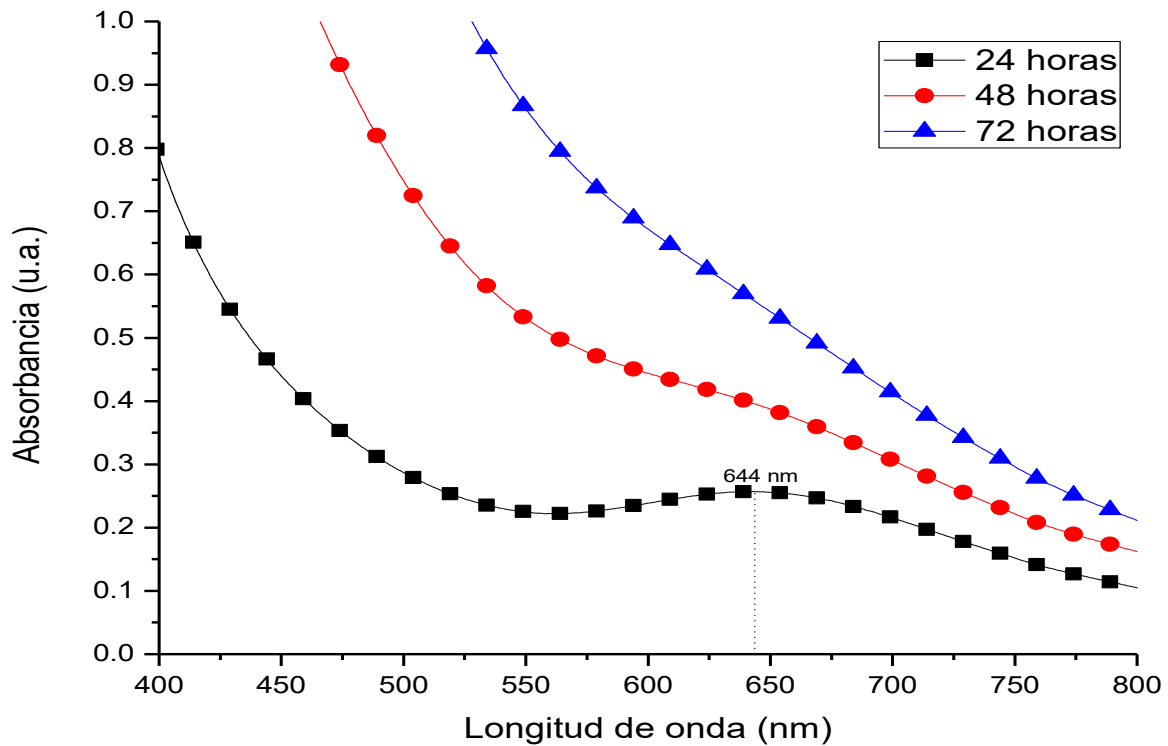
Otro aspecto importante en la obtención de las nanopartículas es el modo de monitorear la evolución del espectro de absorción UV-Vis de la suspensión coloidal. Cuando la solución se monitorea a intervalos de tiempo cortos (15, 30 o 60 minutos), la solución está más expuesta a la interacción con el aire del ambiente, provocando un cambio de color en la solución, el cual es debido a la oxidación de las nanopartículas de Cu.<sup>5</sup>

Si bien el espectro correspondiente a las 24 horas de reacción muestra la banda de absorción debida a la SPR de Cu, a los 644 nm, indicando la formación de nanopartículas de Cu, la continua exposición de la solución al aire del ambiente provoca por un lado, que la banda progresivamente vaya desapareciendo del espectro y por otro lado, que la solución cambie a un color amarillo, lo que indica que las nanopartículas de Cu se han oxidado.<sup>6</sup> La Figura IV.11 muestra los espectros de absorción UV-Vis de una suspensión coloidal de nanopartículas de Cu monitoreada a intervalos cortos.

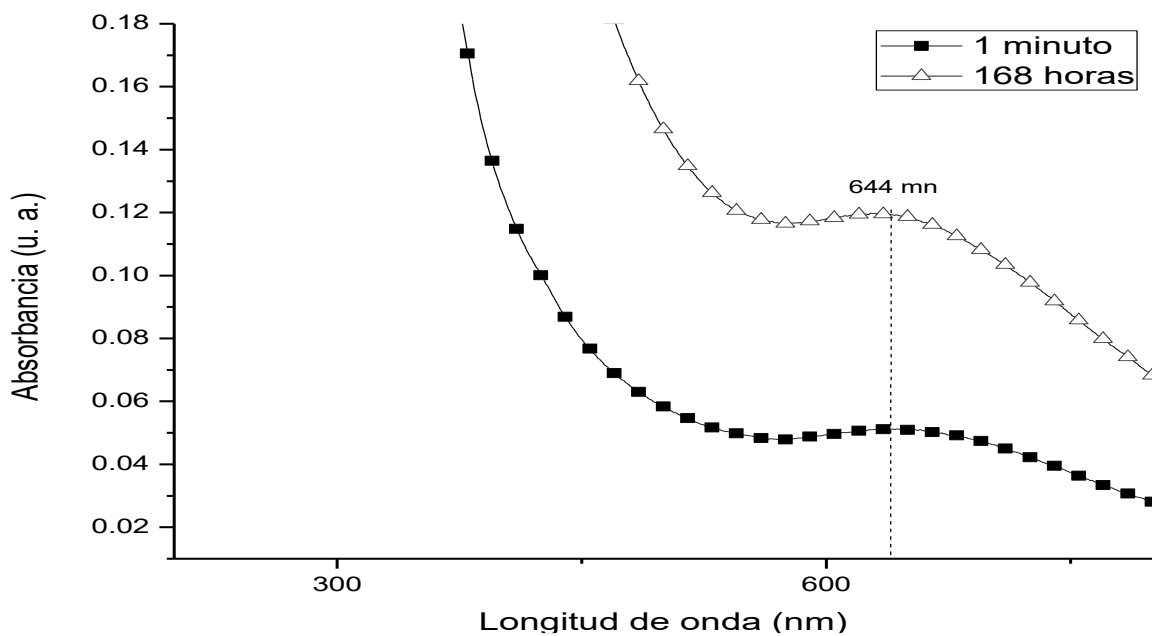
Mientras que cuando la solución se monitorea a intervalos muy largos, por ejemplo cada 7 días, la solución mantiene un color azul debido a que con esto se evita la oxidación de las nanopartículas de Cu. La Figura IV.12 muestra la evolución del espectro de absorción UV-Vis de la suspensión coloidal de nanopartículas de Cu monitoreado al inicio de la reacción y a la semana de reacción. En el espectro de absorción tomado al primer minuto de reacción se puede observar la presencia de una banda en 644 nm, la cual es atribuida al SPR de nanopartículas de Cu.



El espectro adquirido a la semana de reacción muestra que la banda de absorción de Cu permanece en la misma posición, pero con una intensidad mucho mayor, indicando que la formación de nanopartículas continúa y que prácticamente el proceso de oxidación de las partículas no es notorio, en el espectro así como tampoco en el color de la solución. De manera que podemos considerar que el polímero poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico) es capaz de reducir a los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  hasta  $\text{Cu}^0$ , y de mantener estables a las nanopartículas de Cu en la solución, siempre y cuando la solución no esté en contacto con un medio oxidante. Finalmente, es importante comentar que no se obtuvieron imágenes de TEM de las nanopartículas de Cu, por el problema del proceso de oxidación del Cu.



**Figura IV.11** Espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Cu estabilizadas por el polímero poli(*p*-acrililaminofenilarsénico) monitoreada a intervalos cortos.



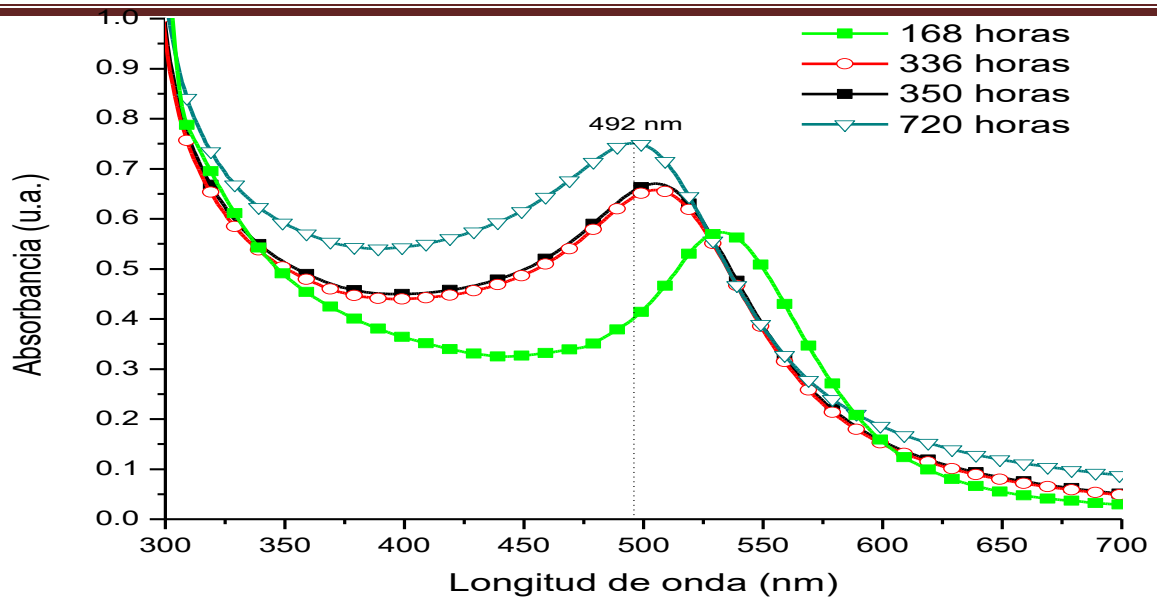
*Figura IV.12* Espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Cu estabilizadas por el polímero poli(p-acrililaminofenilarsénico).

## IV.4 Nanopartículas bimetálicas

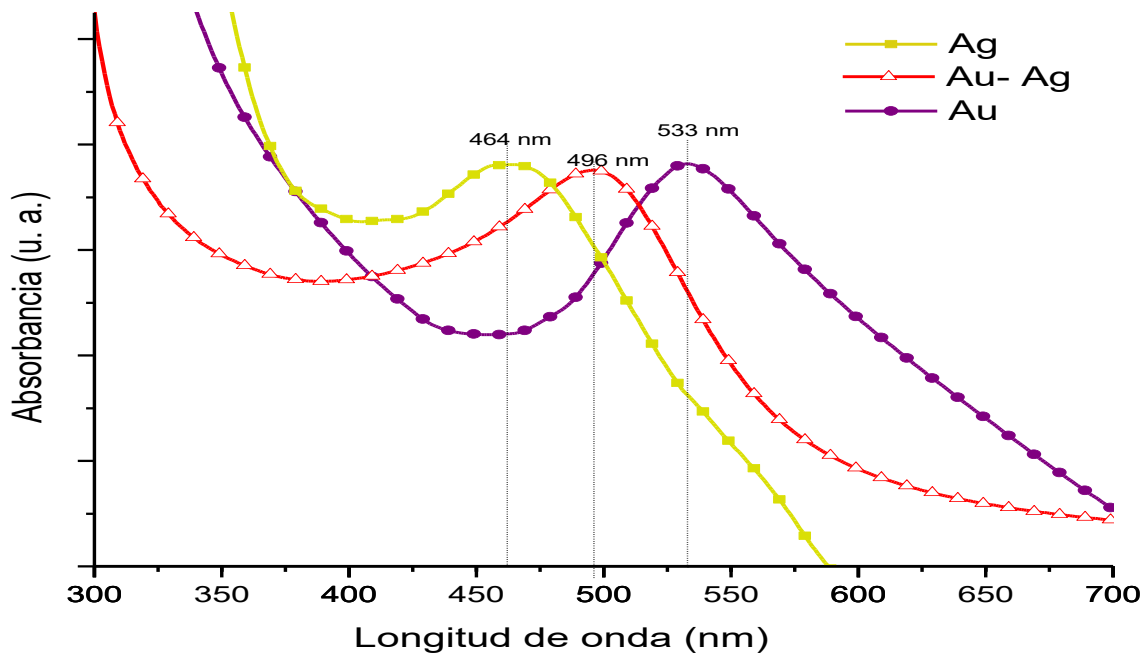
La síntesis de nanopartículas bimetálicas fue monitoreada por espectroscopía de absorción UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

### Formación de nanopartículas de Au-Ag

La Figura IV.13(a) muestra los espectros UV-Vis de la solución coloidal de nanopartículas bimetálicas Au-Ag, a diferentes tiempos de reacción. Durante la formación de las nanopartículas se observó que al mezclar las soluciones de  $\text{HAuCl}_4$  y  $\text{AgNO}_3$  (ambas incoloras) con la solución (también incolora) del poli(ácido p-acrililaminofenilarsénico), la solución resultante se tornó un tanto blanca. Es probable que lo anterior esté relacionado con la formación indeseable de  $\text{AgCl}$ , ya que es un problema que comúnmente se presenta cuando se usa el método de co-reducción<sup>7</sup>. Sin embargo en nuestro caso, aproximadamente a las 2 horas de reacción, la solución comenzó cambiar a un color morado claro tal como el de las suspensiones coloidales de Au, al mismo tiempo que el espectro de absorción mostraba una banda en 530 nm. La posición de la banda indicó que corresponde a la SPR de nanopartículas Au-Ag en las que el contenido de Ag es mucho menor que el contenido de Au. Después de las 2 horas, la solución fue cambiando paulatinamente a un color rojizo, mientras que la banda mostraba un aumento en su intensidad y un desplazamiento hacia menores longitudes de onda hasta alcanzar los 492 nm a las 720 horas de reacción. Este comportamiento se debe a que la composición de las nanopartículas Au-Ag cambió con el transcurso de la reacción, incorporando cada vez más contenido de Ag a la aleación. La banda de la SPR alcanzó su intensidad máxima a las 720 horas de reacción manteniendo su posición en 492 nm, indicando que todos los iones de oro y plata se habían consumido. La solución coloidal final presentó un color rojo. Para tiempos mayores tanto la solución como el espectro UV-Vis permanecieron sin cambios.



(a)



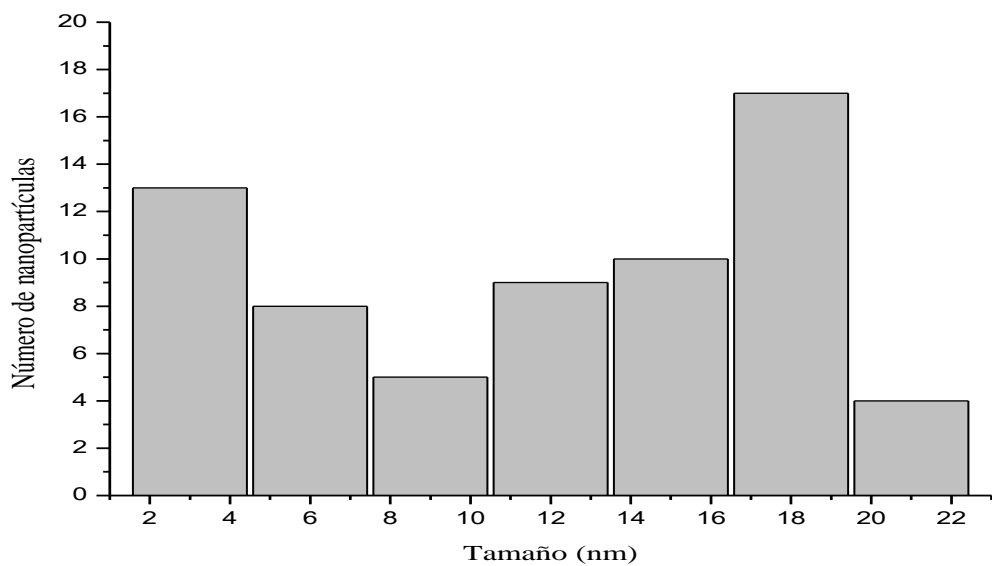
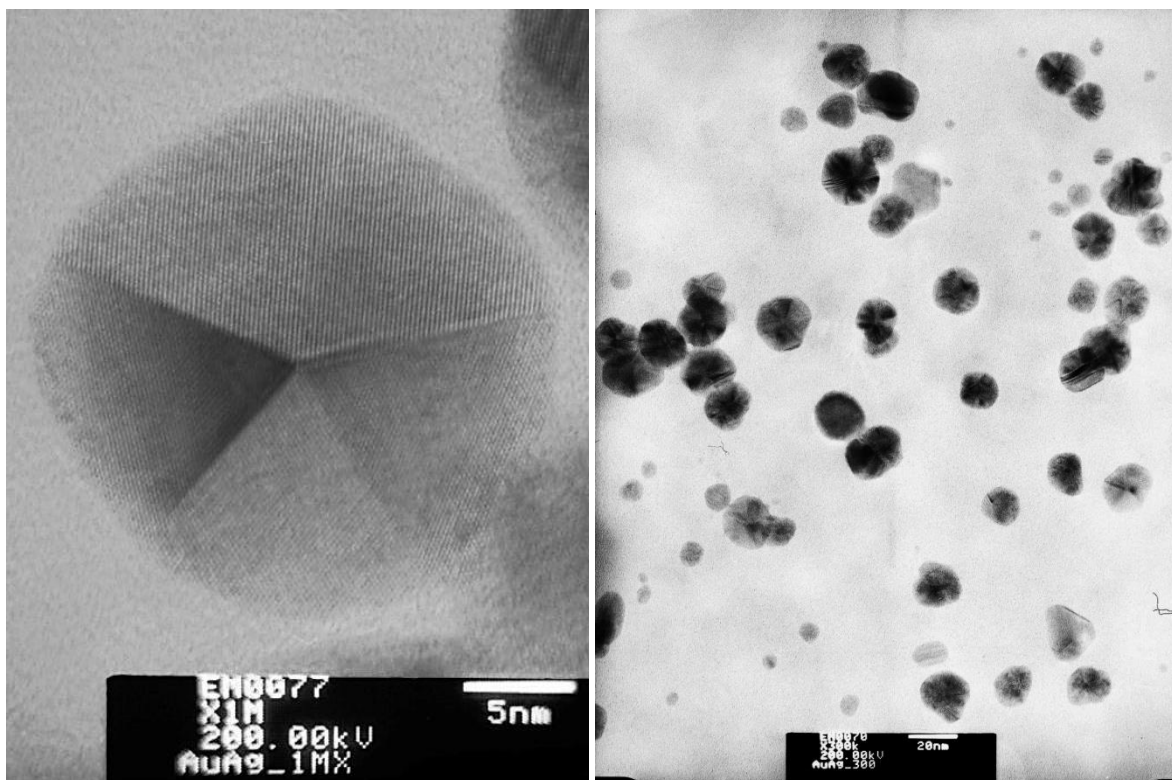
(b)

**Figura IV.13** (a) Espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas bimetálicas de Au-Ag en medio acuoso con diferente tiempo de reacción. b) Espectros de absorción de nanopartículas de Ag (a la izquierda), de Au (a la derecha) y de Au-Ag (al centro).

En la Figura IV.13 (b) se comparan los espectros de absorción de nanopartículas de Au, Ag y Au-Ag obtenidos de soluciones coloidales estables. Se observa que la absorción de la SPR de nanopartículas de Au-Ag (en 492 nm) se encuentra entre la absorción las nanopartículas de Ag (464 nm) y Au (533 nm). El análisis del espectro de las nanopartículas bimetálicas Au-Ag es de gran importancia, debido a que nos permite diferenciar entre las distintas estructuras bimetálicas. Por ejemplo, cuando la estructura de las partículas bimetálicas es del tipo núcleo-coraza (Au-Ag o Ag-Au) el espectro de absorción muestra dos bandas, pero cuando la estructura es del tipo aleación homogénea el espectro muestra una sola banda<sup>8</sup>. En el último caso, la posición de la banda se localiza entre los máximos de absorción de Ag y Au, además de que depende de la fracción de los componentes en la aleación<sup>9</sup>. Lo anterior permite suponer que en nuestro caso se formaron nanopartículas Au-Ag del tipo aleación homogénea con composición Au:Ag muy cercana al 50:50. Sin embargo, su proceso de formación inició con la creación de núcleos de Au, lo cual es lógico debido a que el potencial de reducción de los iones de oro es menor que el de los iones de plata. La evolución del espectro de absorción de las nanopartículas bimetálicas sugiere que el proceso de reducción fue muy lento, lo que permitió que durante el crecimiento de las nanopartículas los átomos de Au y Ag se arreglaran en forma de una aleación homogénea. En la Figura IV.14 se muestran las soluciones coloidales de nanopartículas de Au, Ag y Au-Ag, las cuales se han mantenido estables por ya varios meses.



**Figura IV.14** Fotografía de las soluciones coloidales de nanopartículas de Ag (izquierda), Au (derecha) y Au-Ag (al centro).



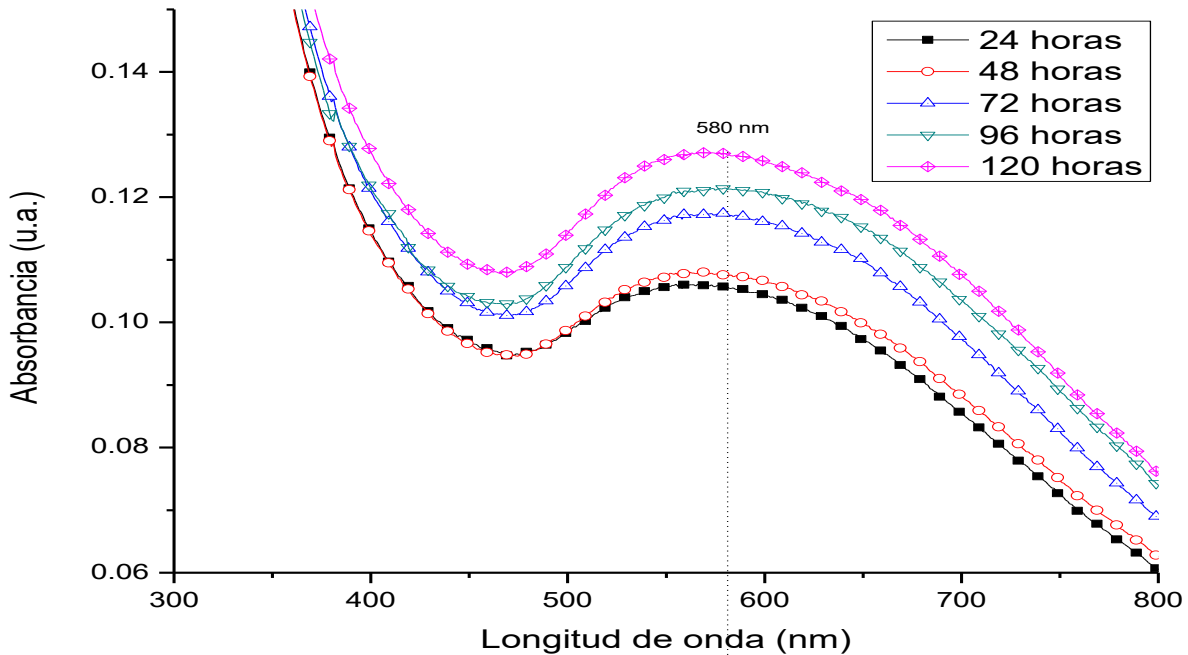
**Figura IV.15** Imágenes de TEM y distribución de tamaño de nanopartículas de Au-Ag estabilizadas por el polímero poli(p-acrililaminofenilarsénico) en agua.

La Figura IV. 15 muestra las imágenes de TEM y la distribución de tamaño de las nanopartículas bimetálicas de Au-Ag. Podemos considerar que se ha obtenido un control en la forma de las nanopartículas, ya que la mayoría de ellas tienen forma piramidal. Además, en las imágenes amplificadas se pueden observar las líneas de átomos que forman la nanopartícula, sin embargo, debido a que los parámetros de red del Au (0.408nm) y Ag (0.409 nm) son muy similares, no fue posible confirmar por TEM la localización exacta de Au y Ag en la partícula. No obstante, la falta de contraste entre las diferentes partes de las nanopartículas indica que la dispersión de electrones es prácticamente la misma, lo que sugiere que las partículas son una aleación homogénea. Ya que cuando las nanopartículas bimetálicas Au-Ag tienen estructuras nucleó-coraza o segregación separada, las regiones con diferente composición en la partícula son fácilmente distinguibles por el contraste en las imágenes de TEM. En la figura se puede observar claramente la falta de contraste en una partícula de Au-Ag. Por lo tanto, las imágenes de TEM confirman los resultados obtenidos por UV-Vis cerca de la formación de estructuras tipo aleación homogénea.

### **Formación de nanopartículas de Au-Cu**

La evolución de los espectros de absorción de UV-Vis de la solución de nanopartículas de Au-Cu coloidales se muestra en la Figura IV. 16. El primer indicio de la formación de nanopartículas fue el cambio de color que sufrió la solución, ya que la solución preparada mediante la mezcla de las soluciones de  $\text{HAuCl}_4$  y  $\text{CuSO}_4$  con la solución del poli(ácido *p*-acrililaminofenilarsénico) fue incolora, pero después de 2 horas de reacción la solución cambió a un color lila muy tenue. La presencia de una banda de absorción en 580 nm fue evidente a las 24 horas de reacción, indicando la formación de nanopartículas. Al igual que en las nanopartículas de Au-Ag, la posición de la banda se encuentra en medio de las absorciones de nanopartículas monometálicas de Au y Cu, aunque más cerca de la de Au, seguramente porque las nanopartículas de Au-Cu formadas tienen un mayor contenido de Au. Con el aumento del tiempo de reacción, la intensidad de la banda aumentó debido al incremento en la densidad de nanopartículas de Au-Cu, mientras que su posición se mantuvo en 580 nm, lo que indica, que tanto el tamaño como la composición de las nanopartículas Au-Cu se mantuvo constante durante la reacción. La banda de SPR de nanopartículas de Au-Cu alcanzó su

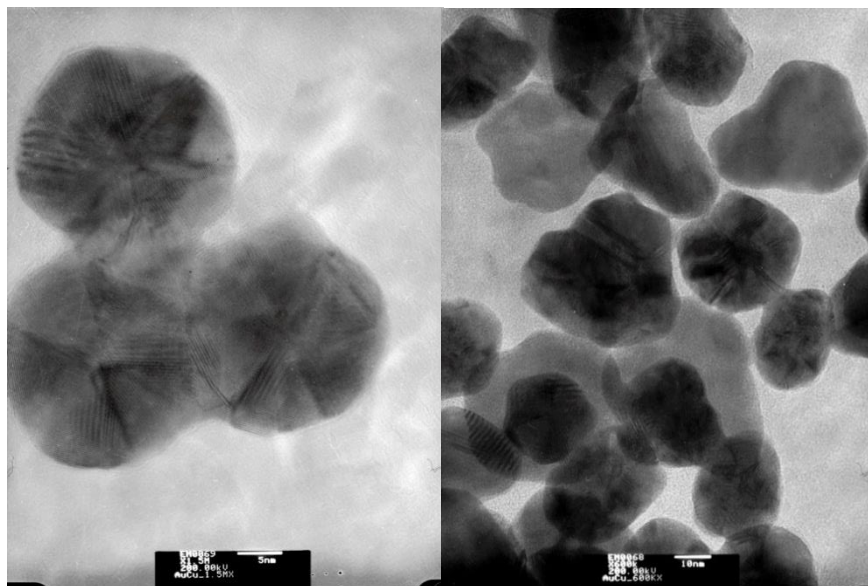
intensidad máxima a las 120 horas de reacción, presentando la solución un color rosado. La solución de Au-Cu obtenida se ha mantenido estable durante ya varios meses.



**Figura IV.16** Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au-Cu estabilizadas por el poli(p-acriloilaminofenilarsénico) en medio acuoso.

La Figura IV.17 muestra las imágenes de TEM de las nanopartículas bimetálicas de Au-Cu, un análisis de las imágenes muestra que la nanopartículas más pequeña tiene un tamaño de 23 nm y la más grande de 45 nm. La mayoría de las nanopartículas Au-Cu tienen forma piramidal igual que las nanopartículas de Au y Au-Ag, demostrando que el Au tiene una tendencia a formar este tipo de estructuras en presencia del polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico). Como se mencionó en los resultados de espectroscopía UV-Vis, el contenido de Au en las partículas es mayor que el de Cu, permitiendo que el Au controle la forma de la partícula. Por otro lado, no se pudo calcular la distribución de tamaños debido a la poca cantidad de nanopartículas en las imágenes.



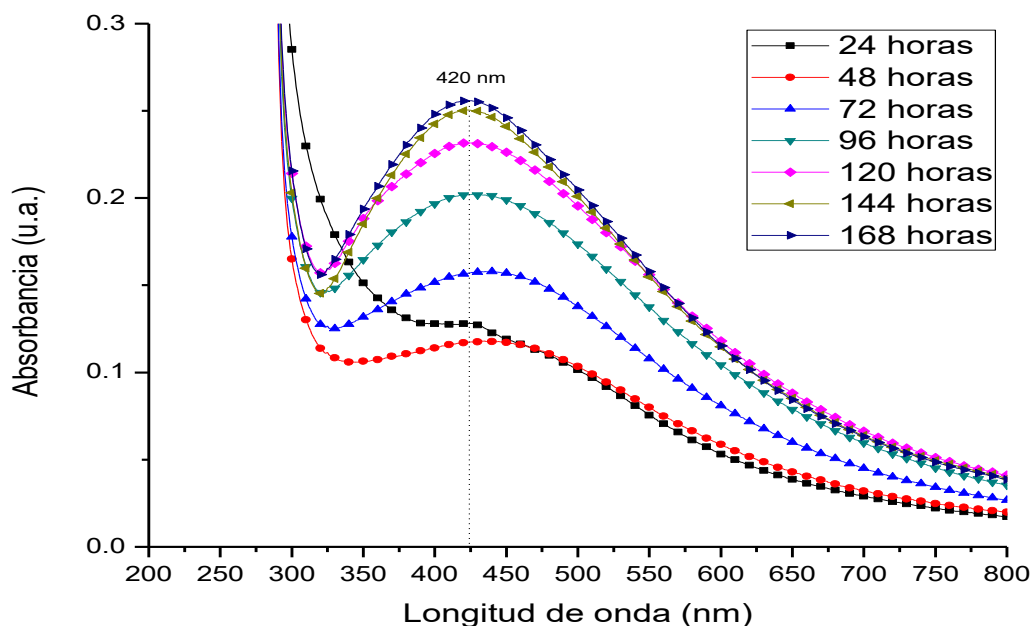


*Figura IV.17* Imágenes de TEM de nanopartículas de Au-Cu estabilizadas por el polímero poli(*p*-acrililaminofenilarsénico) en agua.

### Formación de nanopartículas de Ag-Cu

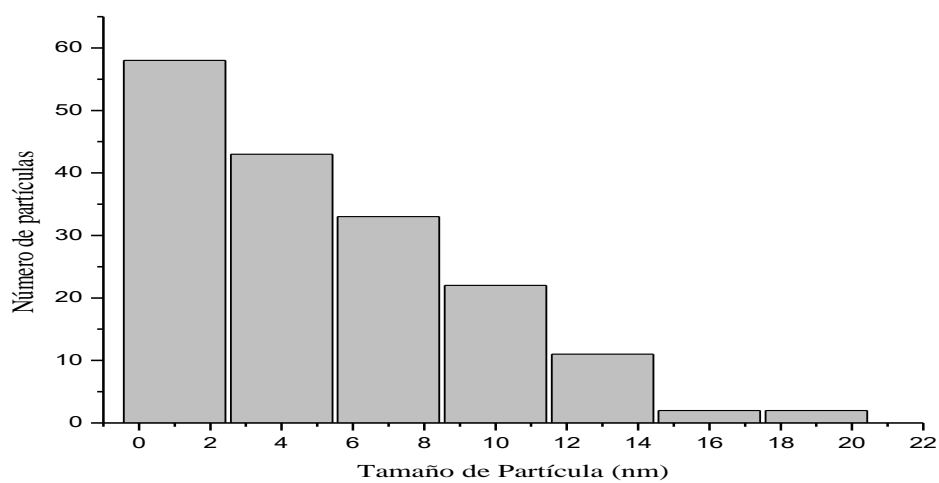
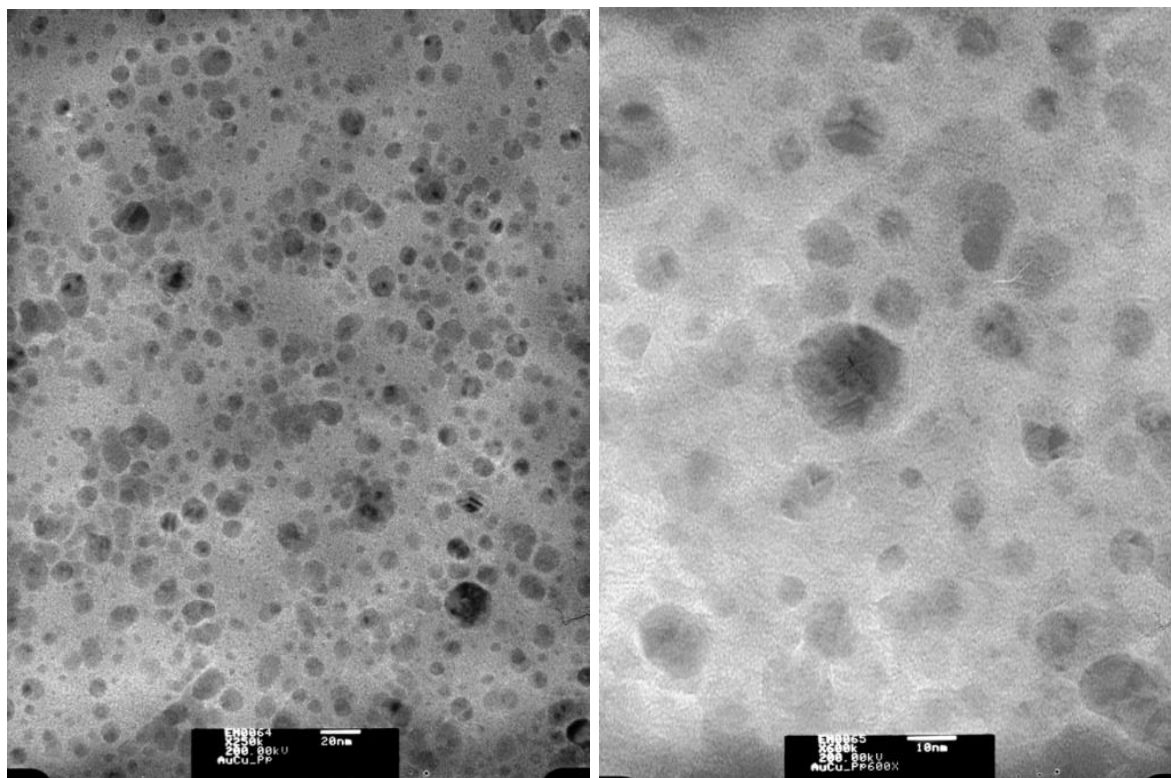
Cuando se mezclaron las soluciones de las sales de plata y cobre con la solución de polímero, la solución resultante fue incolora. La solución fue monitoreada durante varias semanas mediante espectroscopía UV-Vis con la intención de comprobar la formación de las nanopartículas de Ag-Cu. La Figura IV.18 muestra los espectros de UV-Vis de nanopartículas de Ag-Cu, obtenidos a diferentes tiempos de reacción. Durante aproximadamente las primeras 24 horas de reacción, el color de la solución permaneció aparentemente sin cambio y el espectro de la solución no presentó ninguna absorción. Una vez más, el primer indicio de la formación de las nanopartículas metálicas de Ag-Cu fue el cambio de color de la solución, el cual se presentó después de 24 horas pasando de incolora a un color amarillo, muy parecido al amarillo de la suspensión coloidal de Ag, pero más oscuro. El espectro UV-Vis adquirido a las 24 horas de reacción, reveló una débil banda de absorción correspondiente a la SPR de nanopartículas Ag-Cu. Contrario a lo que se esperaba, la banda se presentó a una longitud de onda de 420 nm, indicando un alto contenido de Ag. La intensidad de la banda de absorción aumentó lentamente con el tiempo hasta alcanzar su máximo a los 11 días de reacción,

manteniéndose ahí durante varias semanas. La posición no cambió con el transcurso de la reacción, indicando que el tamaño promedio de partícula se mantuvo constante.



**Figura IV.18** Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de Au-Cu en poli(*p*-acriloilaminofenilarsénico) en medio acuoso con respecto al tiempo de reacción.

La Figura IV.19 muestra las imágenes de TEM y la distribución de tamaño de las nanopartículas bimetalicas de Ag-Cu. Las imágenes revelan la presencia de nanopartículas con tamaños entre 5 y 20 nm, con un gran número de partículas con tamaño menor a 5 nm. La distribución de tamaño de partícula muestra que el tamaño promedio es de 6.7 nm. En cuanto a la forma de las partículas, se encontró que son esféricas o cuasi esféricas, similares a las partículas de Ag.



**Figura IV.19** Imágenes de TEM y distribución de tamaño de nanopartículas de Ag-Cu estabilizadas por el polímero poli(*p*-acrililaminofenilarsénico) en agua.

Los resultados obtenidos durante la síntesis y caracterización de las nanopartículas metálicas demuestran que el polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico) es capaz de actuar tanto como reductor de iones metálicos, como estabilizador de nanopartículas metálicas. Además, el método empleado para la síntesis de nanopartículas mono y bimetalicas, además de permitir cierto control en el tamaño y forma de las partículas, también resulta ser un método de química verde, porque se realiza a temperatura ambiente, en medio acuoso y evita el uso de agentes tóxicos o agresivos (borohidruro de sodio, hidracina o dimetilformamida) que son de uso común en la obtención de nanopartículas metálicas

## IV.5 Referencias

- [1] Lambert, J. B.; Mazzola, E. P. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to principles, Applications, and Experimental Methods, Pearson: upper saddle River, New Jersey.
- [2] Stuart, B.; En Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications.; Ando, D. J.; Analytical Techniques in the Sciences (AnTS); Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2004.
- [3] García-Serrano, J., Herrera, A.M., Pérez, F., Valdez, M. A., Pal, U. Synthesis of Novel Ionic Polymers Containing Arsonic Acid Group Journal of Polymer Science B, **2006**, 44, 1627–1634.
- [4] C.F. Bohren, D. R. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles John Wiley: NewYork , 1983.
- [5] Fox, B.S.; Balaj, O. P.; Balteanu, I; Beyer, M. K.; Bondybey , V. E. Single-Molecule Precipitation of Transition Metal(I) Chlorides in Water Clusters J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 172-173.
- [6] Wang, Y., Asefa, T. Poly(allylamine)-Stabilized Colloidal Copper Nanoparticles: Synthesis, Morphology, and Their Surface-Enhanced Raman Scattering Properties Langmuir, **2010**, 26(8), 7469-7474.
- [7] Mallin, M .P.; Murphy, C. J. Solution-Phase Synthesis of Sub-10 nm Au–Ag Alloy Nanoparticles *Nano Lett.*, **2002**, 2, 1235–1237.
- [8] Mulvaney, P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles Langmuir, **1996**, 12 (3), 788–800.
- [9] Lee K S, El-Sayed M A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. J. Phys. Chem. B. **2006**,110, 19220-19225.

## CONCLUSIONES

- Se sintetizó el polímero iónico poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico) con peso molecular aproximando de 31 347 g/mol.
- Se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas monometálicas de Au, Ag y Cu estabilizadas por el polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico) en soluciones acuosas.
- Se sintetizaron y caracterizaron nanopartículas bimetálicas de Au-Ag, Au-Cu y Ag-Cu por un método simple de co-reducción química de iones metálicos usando el polímero iónico poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico) en un medio acuoso.
- Las nanopartículas bimetálicas de Au-Ag, Au-Cu y Ag-Cu presentan estructura del tipo aleación homogénea, esto se pudo comprobar por espectroscopía UV-Vis y TEM, ya que sus correspondientes espectros mostraron sólo una banda de SPR y las imágenes de TEM revelaron un contraste uniforme en las nanopartículas.
- Se encontró que las partículas de Au, Au-Ag y Au-Cu adquieren formas piramidales debido por un lado, al alto contenido de oro y por otro lado, a la interacción con el polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico).
- Se comprobó que el polímero poli(ácido *p*-acriloilaminofenilarsénico) puede ser utilizado como un reductor y estabilizador efectivo para la síntesis de nanopartículas monometálicas y bimetálicas, evitando así la utilización de agentes reductores tóxicos como el borohidruro de sodio y la hidracina.
- El método de síntesis desarrollado puede ser considerado un método verde que puede ser aplicado para la obtención de otras nanoestructuras mono y multimetálicas.

## TRABAJOS FUTUROS

Como se explicó en las conclusiones, en este trabajo de tesis se obtuvieron nanopartículas de Au, Ag, Cu, Au-Ag, Au-Cu, Ag-Cu y su formación fue monitoreada por espectroscopia UV-Vis. Sin embargo no fue posible monitorear por microscopía electrónica de transmisión, por lo que el siguiente paso es monitorear por TEM el crecimiento de las nanopartículas en intervalos de tiempo regulares para poder proponer un mecanismo de crecimiento.

Otro de los aspectos importantes de esta tesis fue que se pudo obtener un control en la forma de las nanopartículas de Au, Au-Ag, Au-Cu, por lo tanto, lo siguiente es conseguir un mejor control en el tamaño de las partículas.